

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

LUCIEN NÉDÉLEC

1^{re} THÈSE. — CÉTONES DÉRIVÉES DU DIBENZO [*a*, *d*] CYCLOHEPTADIÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. NORMANT,
WILLEMART,
JULIA.

Président.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1959

SÉRIE A, N° 825
N° D'ORDRE: 851

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

LUCIEN NÉDÉLEC

1^{re} THÈSE. — CÉTONES DÉRIVÉES DU DIBENZO [*a*, *d*] CYCLOHEPTADIÈNE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. NORMANT,

WILLEMART,
JULIA.

Président.

} *Examineurs.*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, RUE FULBERT, 9

—
1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GUINIER.....	T	Physique des solides.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	JOST.....	T	Physiologie comparée
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	SCHWARTZ.....	T	Calcul différentiel et intégral.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	MALAVARD.....	T	Aviation.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	NORMANT.....	T	Chimie organique.
M. CURIE.....	T	Physique (S.P.C.N.).	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
J. BURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
WYART.....	T	Minéralogie.	DESTRIAU.....	T	Physique (M.P.C.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	M ^{me} Le BRETON.....	T	Physiologie générale.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	SALEM.....	T	Mathématiques générales.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	LELONG.....	T	Mathématiques générales.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	DEVILLERS.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	EHRESMANN.....	T	Topologie Algébrique.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	FRANÇON.....	T	Physique (S.P.C.N.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.)	GLANGEAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	PISOT.....	T	Calcul des Probabilités.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	E. ROCH.....	T	Géologie.
M ^{me} COUSIN.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigraphique.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques générales.
KASTLER.....	T	Physique.	LENNUIER.....	T	Physique (P.C.B.).
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	RIZET.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} TONNELAT.....	T	Théories physiques.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	SOUCHAY.....	T	Chimie générale (P.C.B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	AIGRAIN.....	T	Physique (P.C.B.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	BRUSSET.....	T	Chimie minérale.
M. MORAND.....	T	Enseignement de Physique.	M. LÉVY.....	T	Physique théorique.
SOLEILLET.....	T	Physique.	LENORMANT.....	T	Physiologie.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M ^{me} CHAIX.....	T	Chimie biologique.
DANJON.....	T	Astronomie.	M ^{me} HUREL-PY.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	PIAUX.....	T	Chimie (P.C.B.).
JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	BRUN.....	T	Mécan. expér. des fluides.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	LEDERER.....	T	Chimie biologique.
QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique	M ^{me} DUBREIL.....	T	Mathématiques.
GALLIEN.....	T	Embryologie.	JACOTIN.....	T	Mathématiques.
EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	M ^{me} LELONG.....	T	Mathématiques (E.N.S.).
DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	FERRAND.....	T	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{me} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.	BELLAIR.....	T	Physique (M.P.C.).
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	COTTE.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	J. E. DUBOIS.....	T	Zoologie (E.N.S.).
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	LAMOTTE.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	MICHEL.....	T	Énergétique générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.	OLMER.....	T	Physique générale.
QUELET.....	T	Chimie organique.	ROUAULT.....	T	Mécanique appliquée.
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	GAUTHIER.....	T	Chimie physique.
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.	BARCHEWITZ.....	T	Physique atomique.
CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	BROSSEL.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
JUNG.....	T	Pétrographie.	BUSER.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).
TRILLAT.....	T	Microscopie et diff. électronique.	CAMUS.....	T	Physique générale.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	CASTAING.....	T	Minéralogie et Cristallographie.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.	CURIEN.....	T	Physiologie végétale.
VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.	MOYSE.....	T	Évol. des êtres organisés.
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.	NOIROT.....	T	Chimie (P.C.B.).
M. PRUVOST.....	T	Géologie.	PANNETIER.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
AMIEL.....	T	Chimie générale (P.C.B.).	POSSOMPES.....	T	Chimie théorique.
HOCART.....	T	Minéralogie.	PULLMANN.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).	TEILLAC.....	T	Biologie physico-chim.
COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	TONNELAT.....	T	Econométrie.
MAY.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	VILLE.....	T	Chimie (P.C.B.).
CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.	WILLEMART.....	T	Chimie.
FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).	DODÉ.....	T	Physique (S.P.C.N.).
			FREYMAN.....	T	Biologie végétale (Orsay).
			GUINOCHET.....	T	Chimie (P.C.B.).
			ROLLET.....	T	Chimie (P.C.B.).
			M ^{me} JOSIEN.....	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes.
			CHEVALLEY.....	T	Chimie biologique.
			DESNUELLE.....	T	

Secrétaire général..... Ch. MONIER.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES DUFRAISSE

MEMBRE DE L'INSTITUT

*en témoignage de ma profonde
et respectueuse gratitude*

A MES PARENTS

Témoignage de ma vive affection

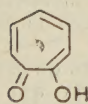
INTRODUCTION

L'hydroxy-2 tropone ou tropolone, I, possède des propriétés spéciales que l'on peut attribuer à la résonance tout à fait particulière de ce système cyclique à sept chaînons.

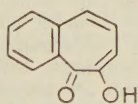
En particulier, la tropolone présente à la fois un caractère acide et basique et peut réagir par substitution avec les réactifs électrophiles. Ses deux isomères, l'hydroxy-3 tropone et l'hydroxy-4 tropone ont un comportement chimique très voisin.

Quand on accole à ce nouveau système aromatique un noyau benzénique, on observe une diminution sensible des propriétés spécifiquement tropoloniques. La benzo-3,4 tropolone, II, par exemple, ne possède plus toutes les propriétés de la tropolone simple. L'annellation s'accompagne notamment d'une atténuation des caractères acide et basique et de l'apparition de propriétés cétoniques.

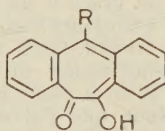
Le but initial de ce travail était de rechercher quel serait l'effet de la double annellation en ligne sur les propriétés du cycle tropolonique. Dans la série du dibenzo [*a, d*] cycloheptadiène qui allait être étudiée, on pouvait prévoir l'existence de deux composés de structure tropolonique: la dibenzo-3,4-6,7 tropolone, III, et l'hydroxy-4 dibenzo-2,3-6,7, tropone XIII. Aucune d'entre elles n'avait encore été décrite.



I



II



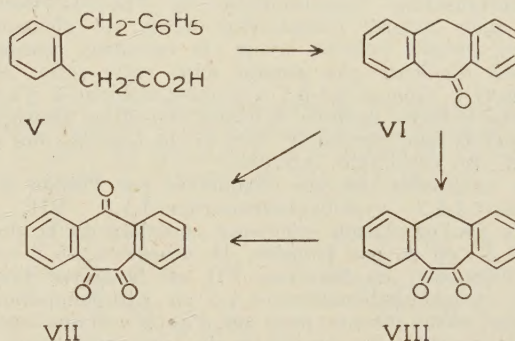
III, R=H

IV, R=OH

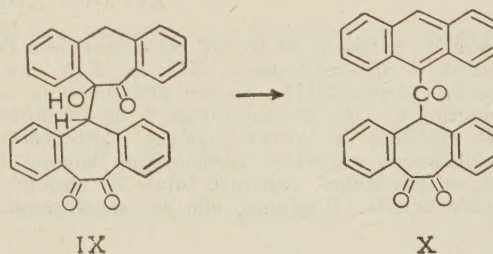
En vue d'accéder à la dibenzotropolone III, nous avons entrepris la synthèse de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiène-4, VI. Cette cétone a été obtenue par cyclisation de l'acide *o*-benzylphénylacétique, V. Si celle-ci s'effectuait sans difficulté, la préparation de l'acide V, avec de bons rendements, a nécessité par contre une mise au point rigoureuse; l'application de la synthèse de ARNDT-EISTERT à l'acide *o*-benzylbenzoïque, choisie comme voie d'accès, s'étant révélée très délicate.

L'oxydation par le bioxyde de sélénium de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiène-4, VI, conduisait, suivant les conditions opératoires, soit à la dicétone VIII, soit à la tricétone VII. De toute évidence, le premier de ces deux composés, VIII, n'avait aucune tendance à se trouver sous la forme tautomère dibenzotropolonique III que l'on espérait obtenir. Il possédait des propriétés typiquement α dicétoniques ainsi que le montraient la formation d'une quinoxaline et le réarrangement benzilique. Les deux noyaux benzéniques latéraux semblaient donc supprimer totalement la résonance tropolonique. Ce phénomène était beaucoup plus net que ce qui avait été observé précédemment chez les composés analogues de la série

du dibenzo [*a, c*] cycloheptadiène. Les causes de ces différences seront précisées au cours du premier chapitre.



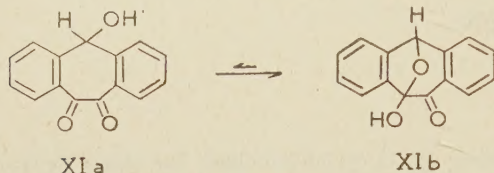
S'il n'était pas possible d'isoler à l'état libre la dibenzotropolone III, on pouvait espérer en préparer des dérivés en soumettant la dicétone VIII à des essais d'estérification en présence des bases organiques — les bases minérales devant être exclues puisqu'elles provoquent le réarrangement benzilique. Au cours de ces essais, nous nous sommes rapidement aperçus que le résultat ne serait pas atteint, car la dicétone VIII a une grande tendance à se condenser sur elle-même en présence de ces bases pour donner un dimère de structure IX (*), suivant un mécanisme qui s'apparente étroitement à celui de la condensation aldolique. C'est en cherchant à confirmer la constitution de ce dimère qu'on a constaté que sa déshydratation par les acides s'accompagnait d'une contraction de l'un des cycles aboutissant à un composé anthracénique X. Cette transposition d'un type déjà connu est générale dans cette série ainsi que l'a montré l'action des acides sur des cétoles plus simples, préparés en condensant les magnésiens sur le monoacétal de la dicétone VIII.



La formation facile du dimère IX constituait évidemment un obstacle insurmontable pour la préparation d'un dérivé de la forme tropolonique III puisqu'elle interdisait tout essai d'estérification de VIII en présence de catalyseurs basiques. Nous avons alors entrepris l'étude de

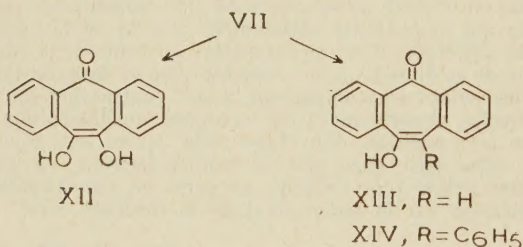
* Une autre structure tautomère peut être envisagée pour ce composé comme on le verra au chapitre II.

L'hydroxydicétone XI a qui se trouve être la forme tautomère de l'hydroxydibenzotropolone IV. Dans ce cas, un phénomène nouveau s'est présenté. L'hydrolyse du dérivé monobromé en position 1 de la dicétone VIII conduisait, en effet, à un composé incolore dont certaines propriétés semblaient incompatibles avec l'une et l'autre des deux structures tautomères prévues: IV et XI a. Nous avons pu établir que les anomalies observées étaient dues à une



hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxydicétone XI a pour donner l'hémiacétal XI b. Ce phénomène semble, jusqu'à présent, avoir été rarement rencontré. Il n'est d'ailleurs pas général dans cette série; ainsi, l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4 n'existe pas sous la forme cyclisée. L'hémiacétalisation transannulaire paraît donc nécessiter, dans le cas présent, une activation du carbonyle intéressé.

Ces recherches ont été complétées par l'étude de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénetrione-1,4,5 VII, qui résulte de l'oxydation sélénieuse complète de la monocétone VI ou de son isomère, la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-1. La tricétone VII est le dérivé dibenzo de la cycloheptadiénetrione-1,4,5 ou « tropoloquinone », composé encore inconnu mais qui, d'après certains auteurs, devrait posséder des propriétés du type quinonique. En examinant dans ce sens les propriétés de la « dibenzotropoloquinone » VII, nous avons effectivement constaté qu'elle pouvait être réduite très facilement en dihydroxy-4,5 dibenzotropone, XII. La forme réduite XII régénère en partie la tricétone de départ par autoxydation à l'air et l'hydroperoxyde intermédiaire de cette transformation a pu être isolé et sa constitution déterminée. A la lumière des résultats obtenus nous avons tenté de définir le caractère quinonique de la tricétone VII.



La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude des hydroxy-4 dibenzotropones, XIII et XIV. La préparation du composé XIII a pu être effectuée avec succès par réduction de l'un des carbonyles de la tricétone VII selon la méthode de WOLFF-KISHNER. Cette cétone ne présentait aucun caractère tropolonique comme l'indiquaient, en particulier, l'absence totale de basicité et sa très faible acidité. D'ailleurs, elle se transformait faci-

lement par chauffage en son tautomère dicétonique, la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-1,4 avec lequel elle se trouvait en équilibre en solution. L'énol phénylé XIV, que nous avons pu également isoler à l'état libre, se comporte de manière analogue.

L'accolement de deux noyaux benzéniques à la γ tropolone fait donc disparaître complètement, comme dans le cas de l' α tropolone, ses propriétés spécifiques. Ce phénomène est probablement dû à ce que les doubles liaisons tropoloniques, participant d'une manière importante à la résonance des noyaux benzéniques latéraux, ne peuvent plus contribuer suffisamment à la stabilisation du système tropolonique. Il en résulte qu'on observe seulement pour XIII et XIV des propriétés d'énol.

L'exposé de ce travail est divisé en cinq chapitres :

CHAPITRE I. — La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5.

CHAPITRE II. — Réactions de condensation de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5. Transposition des cétoles obtenus.

CHAPITRE III. — Hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5.

CHAPITRE IV. — La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénetrione-1,4,5.

CHAPITRE V. — La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-1,4 et sa forme tautomère: la dibenzo γ tropolone. Les dérivés phénylés correspondants.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, sous la direction de M. le Professeur CHARLES DUFRAISSE, membre de l'Institut, puis de M. le Professeur JEAN RIGAUDY.

Je profite de l'occasion qui m'est offerte pour dire toute l'admiration que j'ai pour M. le Professeur DUFRAISSE qui a bien voulu m'accueillir en 1950 dans ses laboratoires. C'est grâce à ses conseils éclairés et aussi à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné que je dois aujourd'hui de présenter ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'hommage de ma respectueuse et profonde reconnaissance.

Il est à peine besoin de souligner toute la dette de gratitude que j'ai envers M. le Professeur RIGAUDY qui a particulièrement dirigé mes travaux. Je ne saurais oublier le guide remarquable et bienveillant qu'il fut pour moi au cours de ce travail, ni l'aide qu'il m'a apportée par ses conseils judicieux et son soutien moral. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Mes remerciements vont également à M. le Professeur ÉTIENNE, pour les services qu'il m'a rendus en dirigeant en particulier l'exécution des analyses.

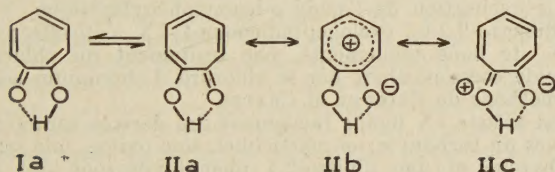
Je remercie aussi M. le Professeur WILLEMART, mon parrain au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à mon travail, ainsi que la Direction du C.N.R.S. dont je suis allocataire, pour l'aide matérielle sans laquelle ce travail n'aurait pu être effectué.

Enfin, je n'oublierai pas toute la sympathie que j'ai rencontrée auprès de mes camarades de laboratoire, ni l'aide effective que certains d'entre eux m'ont apportée. Je les remercie très sincèrement.

CHAPITRE I

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5.

L'extension rapide de nos connaissances concernant les tropolones s'explique non seulement par la présence d'un enchaînement tropolonique dans de nombreux produits naturels, tels que les thujaplicines, la colchicine, la purpurogalline, etc... mais également par l'intérêt théorique qui s'attache à cet enchaînement, généralement considéré maintenant comme un système en état de tautomérie très mobile entre deux structures I et II, également stabilisées par résonance (1, 2, 3).

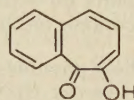


L'une des propriétés les plus caractéristiques des composés tropoloniques est leur aptitude à réagir par substitution avec les agents électrophiles, de même que les composés aromatiques à noyaux benzéniques. Par ailleurs, la tropolone possède également des propriétés basiques et acides. La basicité s'explique par une contribution importante des structures limites telles que IIb. L'acidité résulte de la présence d'un système énolone, qui peut être considéré comme le vinylogue cyclique d'un acide carboxylique. Se comportant comme un acide carboxylique, la tropolone ne donne pas de dérivés du carbonyle.

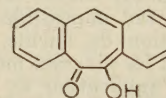
Il est bien connu que l'annellation d'un système cyclique résonnant s'accompagne d'un affaiblissement de sa résonance particulière et par suite d'une altération de ses propriétés. Ainsi, chez l'anthracène ou le phénanthrène, constate-t-on une diminution de l'aromaticité du noyau central par rapport à celle du benzène. On pouvait donc s'attendre à ce que l'accolement d'un ou plusieurs noyaux benzéniques à la tropolone modifie ses propriétés spécifiques et effectivement, les benzotropolones, telles que III (4), ne possèdent plus toutes les propriétés de la tropolone; l'annellation s'accompagne en particulier d'une atténuation des caractères acide et basique et de l'apparition de propriétés cétoniques.

Le but initial de ce travail était d'étudier l'effet d'une double annellation sur les propriétés de la tropolone et nous avons ainsi cherché à obtenir la dibenzotropolone, IV, dérivant du dibenzo [a, d] cycloheptadiène (*). Il faut

signaler que, peu de temps après la publication de nos premiers résultats (5), les conclusions d'une étude analogue dans la série du dibenzo [a, c] cycloheptadiène ont été rapportées par T. SAKAN et M. NAKAZAKI (6, 7).



III



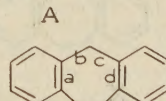
IV

L'une des méthodes de synthèse de la tropolone et de la benzo-3,4 tropolone fait appel à la déshydrogénation, par les moyens classiques, des composés α -dicétoniques dont elles dérivent : la cycloheptanedione-1,2 et la benzo-3,4 cycloheptènedione-1,2 elles-mêmes obtenues par oxydation à l'anhydride sélénieux des monocétones correspondantes (4, 8).

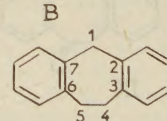
La dibenzotropolone, IV, dont nous avons envisagé l'étude, se trouvait être la forme tautomère de la dicétone α , XII; il suffisait donc dans ce cas d'oxyder la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènone-4, IX. Cette cétone était inconnue; sa synthèse, par cyclisation de l'acide *o*-benzylphénylacétique, VII, a donc constitué la première partie de ce travail qui sera exposée au paragraphe I.

Le deuxième paragraphe sera consacré à l'étude des propriétés de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, XII, préparée comme prévu, par oxydation sélénieuse à

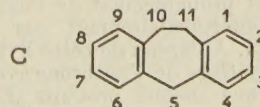
mément à A), les sommets par des chiffres (conformément à B)



Dibenzo [a,d] cycloheptadiène



Cette numérotation diffère de celle utilisée par les « Chemical abstracts » où le dibenzo [a, d] cycloheptadiène est considéré comme un système fondamental (conformément à C).



(*) Contrairement à ce qui a été fait dans les publications préliminaires, la numérotation ci-dessous, maintenant généralement adoptée par tous les auteurs, sera utilisée dans l'exposé de ce travail et dans les mémoires suivants.

Les côtés du cycle central sont désignés par des lettres (confor-

basse température de la monocétone IX. La dicétone XII s'est révélée n'avoir aucun caractère tropolonique, ce qui était à rapprocher des résultats obtenus dans la série isomère du dibenzo [a, c] cycloheptadiène (6, 7, 9) où l'on avait constaté également une inhibition de la résonance du système tropolonique par les deux noyaux benzéniques latéraux.

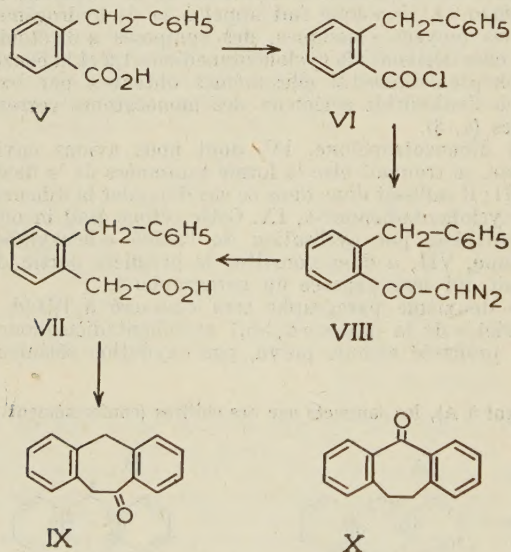
Au cours de la préparation de la dione XII, nous avons constaté que l'oxydation sélénieuse de la monocétone IX, lorsqu'on l'effectuait à température élevée, aboutissait à une nouvelle cétone, la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiène-trione-1,4,5, XI. La préparation et l'étude des propriétés de cette tricétone, brièvement signalées dans une Note préliminaire (5) feront l'objet du chapitre IV.

I. — Synthèse de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, IX.

La synthèse de la monocétone IX a été effectuée par cyclisation de l'acide *o*-benzylphénylacétique, VII.

Cet acide avait été déjà décrit par S. MURAHASHI (10) qui l'avait obtenu, fortuitement, sous forme de son ester méthylique, par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide *o*-méthoxyméthylphénylacétique en solution benzénique. Étant donnés les faibles rendements de cette réaction, il était impossible de l'envisager comme méthode de préparation de l'acide VII.

Parmi les diverses méthodes de synthèse possibles de cet acide, l'application de la réaction de ARNDT-EISTERT à l'acide *o*-benzylbenzoïque, V, nous a paru la plus avantageuse, d'autant plus que l'acide V pouvait être obtenu facilement par réduction de l'acide *o*-benzoylbenzoïque.



Cette synthèse, qui comporte dans un premier temps la condensation du diazométhane sur le chlorure de l'acide *o*-benzylbenzoïque, VI, a présenté une importante difficulté. En effet, par reflux dans le chlorure de thionyle, l'acide V a une grande tendance à donner de l'antraquinone et du dianthrone qui précipitent dans la solution. Ces deux composés résultent probablement de l'oxydation de l'anthrone, formée intermédiairement par cyclisation du chlorure d'acide VI. A l'appui de cette hypothèse, on peut signaler que le chauffage de l'anthrone avec le chlorure de thionyle conduit aux mêmes produits d'oxydation. Une mise au point rigoureuse de la température et du temps de

chauffage permettait cependant de réduire considérablement la proportion de ces produits de transformation lors de la préparation du chlorure d'acide. L'huile jaunâtre qu'on obtenait alors, séparée du précipité formé par les produits secondaires, donnait bien avec NH_4OH concentrée l'*o*-benzylbenzamide déjà décrite (11).

Traité par le diazométhane en solution étherée le chlorure d'acide VI conduisait à la diazocétone VIII attendue avec un rendement moyen de 65 % par rapport à l'acide de départ. La décomposition de cette diazocétone en acide *o*-benzylphénylacétique, VII, a été effectuée, soit directement selon la méthode habituelle par l'oxyde d'argent en milieu aqueux, soit indirectement par réarrangement en ester méthylique suivi de saponification. Cette dernière méthode avait l'avantage de fournir un acide plus pur; elle a été utilisée de préférence.

Depuis la première publication de ce travail (5), N. J. LEONARD et coll. (12) ont décrit une autre méthode de préparation de l'acide *o*-benzylphénylacétique. Elle met en jeu la série suivante de transformations: réduction de l'*o*-benzylbenzoate de méthyle en alcool *o*-benzylbenzylique par LiAlH_4 , passage au bromure correspondant puis condensation sur KCN ce qui donne le nitrile de l'acide VII et par hydrolyse l'acide lui-même. Quoique plus longue (5 étapes au lieu de 3), cette nouvelle synthèse se prête mieux à la préparation de quantités importantes d'acide VII. L'application de la méthode de ARNDT-EISTERT se trouve, en effet, limitée par les inconvénients de la manipulation de grands volumes de diazométhane et par les difficultés de préparation du chlorure d'acide VI; elle reste intéressante, néanmoins, pour l'obtention rapide de petites quantités de produit.

La cyclisation de l'acide *o*-benzylphénylacétique, VII, en dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, IX, a été effectuée, avec de bons rendements, par traitement du chlorure d'acide correspondant par le chlorure d'aluminium selon la méthode de FRIEDEL et CRAFTS.

La cétone IX donne facilement des dérivés caractéristiques du carbonyle; en particulier, une oxime, une semicarbazone et une dinitro-2,4 phénylhydrazone ont été préparées. Elle se différencie en cela de son isomère, la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-1, X, dont l'absence de réactivité vis-à-vis des réactifs du carbonyle, serait due, d'après W. TREIBS et H. KLINKHAMMER (13), à un encombrement stérique de la position 1 résultant de la proximité des deux noyaux benzéniques latéraux.

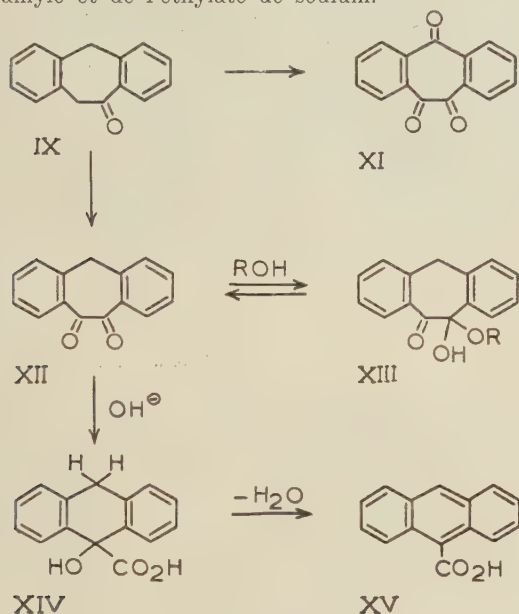
Comme la désoxybenzoïne, la cétone IX réagit avec le brome, à froid dans le sulfure de carbone, pour donner une α -bromocétone.

II. — La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5, XII.

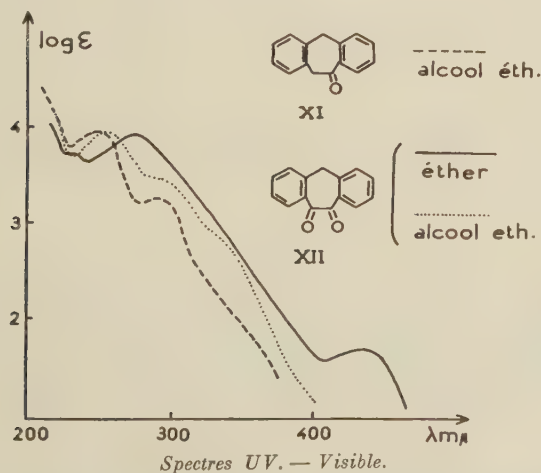
L'anhydride sélénieux permet d'oxyder d'une manière sélective les deux méthylènes inégalement activés de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, IX. Si l'on opère dans l'acide acétique à 110° , c'est la dicétone XII qui se forme uniquement, tandis qu'à température plus élevée et sans solvant, c'est la tricétone XI que l'on obtient.

Le premier terme de cette oxydation, la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5, XII, s'est présenté sous forme d'un composé jaune sans caractère acide comme l'indiquait son insolubilité à froid dans les solutions aqueuses de carbonate ou de soude. Il était en outre dépourvu de basicité (pas de sels, même instables, avec les acides). Il n'avait, par suite, aucune des propriétés spécifiques de la tropolone qui puisse permettre de lui attribuer la structure dibenzotropolonique IV. Par contre, le composé XII présentait des propriétés caractéristiques de dicétone α , telles que la formation d'une quinoxaline avec l'*o*-phénylènediamine et celle d'une monoxime et d'une dioxime avec l'hydroxylamine. La monoxime ainsi préparée était iden-

tique à celle obtenue par N. J. LEONARD et ses coll. (12) par nitrosation de la monocétone IX, au moyen du nitrite d'isoamyle et de l'éthylate de sodium.



L'existence d'un groupement α -dicétonique était par ailleurs confirmée par la présence, dans le spectre d'absorption de XII en solution dans l'éther, d'un maximum vers 435 m μ considéré comme caractéristique d'une telle fonction lorsque les carbonyles sont en position « *cis* » l'un par rapport à l'autre (12, 14). Si le spectre était pris dans l'éthanol, on constatait par contre une forte atténuation puis une disparition à peu près complète de ce maximum. Ce phénomène, assez lent avec l'alcool pur, était fortement accéléré par des traces d'acide. Sans aucun doute, la transformation observée correspond à la formation de l'hémiacétal XIII (R = C₆H₅) comme le montre l'évolution du spectre vers celui de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénone-4, IX. D'ailleurs, en concentrant, sous pression réduite et à basse température, une solution de dicétone XII dans le méthanol, il nous a été possible d'isoler l'hémiacétal méthylique, XIII (R = CH₃), sous forme d'aiguilles incolores, peu stables, fondant vers 70° avec resolidification immédiate en dicétone XII.



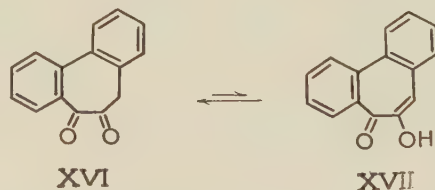
XI (alcool éthylique), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ): 246 (3,96), 290 (3,28).
 XII (éther), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ): 247 (3,70), 275 (3,96), 435 (1,70).
 XII (alcool éthylique), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ): 257 (3,97), ~ 295 (3,48), ~ 340 (2,78).

Une autre manifestation du caractère α -dicétonique du composé XII pouvait être trouvée dans l'action des alcalis. En effet, traité par la soude hydroalcoolique à l'ébullition, il subissait rapidement une dégradation en acide anthracène carboxylique-9, XV. Si l'on prenait la précaution d'opérer à froid et avec une solution aqueuse de soude, on observait une dissolution lente de XII dans l'alcali. L'acidification ultérieure de la solution conduisait alors à un composé incolore soluble avec effervescence dans CO₂HNa aqueux. Ce nouvel acide se décomposait très facilement en acide anthracène carboxylique-9, coloré en jaune, par recristallisation dans les solvants ou simplement à l'état solide par conservation à la température ordinaire.

Ces diverses transformations s'expliquent très certainement par le réarrangement benzilique de la dione XII sous l'action des alcalis; le composé incolore, isolé à froid, étant probablement l'acide hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-9, XIV, qui, par déshydratation, conduit à l'acide anthracène carboxylique-9, XV. La constitution de l'acide de type benzilique XIV n'a pu être confirmée par l'analyse du fait de sa trop grande instabilité. Toutefois, son existence n'était pas inattendue, car on connaissait déjà, depuis les travaux de SCHLENK (15) et ceux de DE BARRY BARNETT (16) principalement, de nombreux dérivés dihydroanthracènes portant également en méso les éléments d'une molécule d'eau.

On peut conclure de l'examen des propriétés de XII que la double annellation en ligne a pour effet de rendre instable la structure tropolonique et de supprimer en conséquence les propriétés qui s'y rattachent.

Dans le cas de l'annellation angulaire, T. SAKAN et M. NAKAZAKI (6, 7) avaient fait une constatation analogue: la dibenzo-3,4,5,6 cycloheptadiénedione-1,2, XVI, paraissait plus stable que sa forme tautomère, la dibenzotropolone angulaire XVII, car elle présentait toutes les réactions d'une dicétone α typique, en particulier: formation d'une quinoxaline et réarrangement benzilique en milieu alcalin. Ces auteurs en concluaient que la résonance tropolonique dans XVII devait se trouver inhibée par un empêchement stérique dû aux noyaux latéraux. On conçoit en effet que la différence entre les angles de valence préférentiels du benzène (120°) et de la tropolone [heptagone régulier plan à angle de 128° environ (17)] vienne s'opposer à la planéité de la molécule.



On remarquait toutefois que la forme énolique XVII semblait susceptible d'exister en solution en équilibre avec la forme dicétonique, au moins en faibles proportions, car l'addition de FeCl₃ provoquait la formation d'un précipité rouge. Dans notre cas, celui de la double annellation linéaire, aucune coloration ni aucun précipité n'était perceptible par action d'une solution de FeCl₃, ce qui laisse supposer que la forme énolique est plus instable encore que dans le cas précédent. Ceci n'est pas étonnant si l'on remarque qu'à l'effet d'empêchement stérique défavorable vient se surajouter ici un obstacle d'origine électronique; l'établissement d'une structure tropolonique telle que IV impliquant nécessairement la destruction de la résonance aromatique de l'un des noyaux benzéniques. La situation présente une certaine analogie avec celle du dibenzologue linéaire du phénol, l'anthranol, qui est moins stable que le tautomère cétonique correspondant, l'anthrone; toutefois l'instabilité de la forme énolique est plus marquée pour IV du fait de la plus faible énergie de résonance du constituant fondamental.

Dans ces conditions, on pouvait se demander s'il serait possible de préparer des dérivés de la forme instable IV en appliquant à la dicétone XII les procédés classiques d'estérification en présence d'acides ou de bases. Nous nous sommes rapidement aperçu que le résultat ne serait pas atteint. En effet, si l'on opère avec des catalyseurs acides (HCl anhydre, SO_4H_2 , ClO_4H), il se ne produit aucune transformation, tandis qu'avec des catalyseurs basiques tels que les bases organiques (les bases minérales aqueuses devant être exclues puisqu'elles provoquent le réarrangement benzilique) la dicétone a une grande tendance à se condenser sur elle-même pour donner un dimère. L'établissement de la structure de ce dimère a nécessité une étude assez longue (18) qui sera détaillée dans le chapitre suivant. Etant donné ce résultat, la possibilité d'existence d'un dérivé de structure IV restait donc en question.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Synthèse de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, IX.

A. — Acide *o*-benzylphénylacétique, VII.

Cet acide a été préparé en appliquant à l'acide *o*-benzylbenzoïque, V, la synthèse de Arndt-Eistert.

L'acide *o*-benzylbenzoïque de départ était obtenu par réduction de l'acide *o*-benzoylbenzoïque par le couple Zn/Cu en milieu ammoniacal, selon une technique déjà décrite (19) et que nous avons légèrement modifiée. Pour obtenir une réduction régulière, il paraît, en effet, nécessaire de dissoudre préalablement l'acide *o*-benzoylbenzoïque dans une quantité équimoléculaire de soude car il est difficilement soluble dans l'ammoniaque du milieu réactionnel. Dans ces conditions le rendement passe de 75 % à près de 90 %.

La synthèse de l'acide VII se fait alors en trois stades à partir de l'acide *o*-benzylbenzoïque, V.

1) Préparation du chlorure de l'acide *o*-benzylbenzoïque, VI, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OCl}$.

C'est l'étape la plus délicate de la synthèse. Le mode opératoire suivant doit être respecté scrupuleusement :

Dans un ballon rodé de 250 cm^3 , muni d'un réfrigérant à reflux et d'une garde à CaCl_2 , on introduit 20 g d'acide *o*-benzylbenzoïque, V, et 30 cm^3 de SOCl_2 redistillé sur huile de lin. On maintient la température du bain à 45° pendant 3 h. La solution passe du jaune à l'orangé au cours du chauffage tandis qu'il se dépose un peu de produit jaunâtre. Le chlorure de thionyle est alors chassé sous pression réduite en évitant de dépasser 45°; les dernières traces de SOCl_2 sont entraînées en ajoutant 15 à 20 cm^3 de benzène anhydre qu'on chasse complètement sous vide.

L'huile orangée résiduelle est reprise par 150 cm^3 d'éther anhydre; la plus grande partie du mélange d'oxydation de l'anthrone (anthraquinone et dianthrone principalement) se dépose alors par repos (elle représente 5 à 7 % de l'acide de départ). On filtre sur coton; la solution éthérée de chlorure d'acide ainsi obtenue est suffisamment pure pour être utilisée à la préparation de la diazocétone VIII.

2) Préparation de la diazocétone (*o*-benzyl ω -diazocétophénone), VIII, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2$.

Dans un tricol d'un litre contenant une solution éthérée sèche de diazométhane préparée à partir de 40 g de nitrosométhylurée et refroidie à 0°, on fait tomber goutte à goutte et en agitant mécaniquement la solution éthérée de chlorure d'acide précédemment obtenue. L'addition demande environ 3/4 d'heure; on laisse ensuite revenir à température ambiante pendant 1 h 30. On concentre alors la solution éthérée jusqu'à un volume de 50-70 cm^3 ; par addition d'un égal volume d'éther de pétrole 30-60°, la diazocétone cristallise. La concentration des liqueurs mères fournit un deuxième jet. On obtient au total 14 à 15 g de diazocétone brute, $F_{\text{inst}} = 68-69^\circ$ (décomp.), soit un rendement moyen de 65 à 70 % par rapport à l'acide de départ. Après recristallisation dans le mélange éther-ligroïne 60-80° ou éther-cyclohexane, la diazocétone VIII se présente en cristaux massifs jaune clair, $F_{\text{inst}} = 71^\circ$ (décomp.), très solubles dans le benzène et l'éther.

3) Décomposition de la diazocétone VIII.

a) Réarrangement en acide *o*-benzylphénylacétique, VII.

On additionne goutte à goutte et sous bonne agitation mécanique une solution de 15 g de diazocétone VIII dans 100 cm^3 de dioxanne à une suspension d'oxyde d'argent fraîchement précipité (2 g au départ) dans 300 cm^3 d'eau contenant 8,2 g de CO_2Na_2 et 3,8 g de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. La température de la solution est maintenue à 75°. On introduit encore 4,8 g d'oxyde d'argent finement broyé, par portions au cours de la réaction. Quand toute la solution de diazocétone a été ajoutée, ce qui demande 3/4 d'heure environ, on porte à 85° pendant 15 à 20 mn. Après refroidissement, on filtre, lave 2 fois à l'éther la solution aqueuse et acidifie; il précipite une huile qui cristallise par grattage. L'acide brut ainsi obtenu est recristallisé dans le mélange benzène (20 cm^3)-cyclohexane (100 cm^3). Après décoloration au noir végétal et refroidissement de la solution au bain de glace, on recueille un premier jet, puis, par concentration, un deuxième jet d'acide, soit au total 10 à 11 g ($F_{\text{inst}} = 87^\circ$ avec resolidification).

b) Réarrangement en *o*-benzylphénylacétate de méthyle.

On ajoute sous agitation mécanique 1 g d'oxyde d'argent sec et finement broyé à une suspension de 4 g de diazocétone VIII dans 65 cm^3 de méthanol absolu chauffés à 60° environ. Après une période d'induction qui ne dépasse jamais 30 mn, l'azote se dégage en produisant une mousse abondante; il apparaît en outre un miroir d'argent sur les parois du ballon. On termine la décomposition par un chauffage de 20 à 30 mn au reflux. On filtre et chasse l'alcool méthylique. Le résidu huileux obtenu est distillé sous pression réduite, ce qui donne l'ester méthylique sous forme d'une huile légèrement jaune ($E_{b_{0,35}} = 161^\circ$).

La saponification de l'ester par 15 mn de reflux dans KOH méthylique à 5 % conduit à l'acide VII (Rdt global = 62 %).

L'acide *o*-benzylphénylacétique recristallisé plusieurs fois dans le cyclohexane se présente en aiguilles incolores, feutrées, à double point de fusion : 1^{re} $F_{\text{inst}} = 88^\circ$, puis resolidification et 2^e $F_{\text{inst}} = 93-94^\circ$ [F d'après (10) = 93,5-94,5°]. Après une longue conservation à température ordinaire ou un chauffage rapide à 80°, on n'observe plus que le point de fusion de la forme stable (93-94°). Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques exceptés le cyclohexane et la ligroïne dans lesquels il est peu soluble à froid.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Calc. % : C 79,62 H 6,24
Tr. : 79,6 6,2.

Masse moléculaire (acidimétrie) : Calc. : 226; Tr. : 224.

Dérivés de l'acide *o*-benzylphénylacétique :

Ester méthylique. — On chauffe 2 h au reflux 3 g d'acide VII dans 40 cm^3 de méthanol contenant 5 % d'HCl sec. Le traitement usuel donne, après distillation sous pression réduite, une huile incolore identique à celle obtenue par réarrangement de la diazocétone VIII ($E_{b_{0,2}} = 140-142^\circ$; $n_D^{20} = 1,5640$).

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Calc. % : C 79,97 H 6,71
Tr. : 79,74 6,87.

Chlorure d'acide. — On chauffe au reflux pendant 30 mn, 9 g d'acide VII dans 20 cm^3 de SOCl_2 pur. L'excès de réactif est éliminé sous pression réduite et l'huile obtenue dissoute dans 30 cm^3 d'éther de pétrole 30-60°. Par refroidissement au bain de glace, le chlorure d'acide cristallise en aiguilles incolores, $F = 42^\circ$ (tube), Rdt = 85-87 %.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{OCl}$, Calc. % : Cl 14,5 Tr. % : 14,7.

Amide. — On ajoute goutte à goutte une solution de NH_4OH concentrée (28 °B) à une solution de chlorure d'acide dans le dioxanne. La réaction est immédiate et par dilution à l'eau l'amide précipite (Rendement quantitatif). Aiguilles incolores (benzène) $F_{\text{inst}} = 145^\circ$ [F d'après (12) = 146-147°].

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}$, Calc. % : C 79,97 H 6,71 N 6,22
Tr. : 79,9 6,8 6,3.

B. — Dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, IX.

Elle a été obtenue par cyclisation du chlorure de l'acide *o*-benzylphénylacétique VII selon FRIEDEL et CRAFTS.

A une suspension de 11,2 g de AlCl_3 sublimé et finement pulvé-

risé dans 250 cm³ de CS₂, on ajoute lentement et en agitant mécaniquement une solution de 7 g de chlorure d'acide dans 175 cm³ de CS₂. Il se produit un dégagement immédiat d'HCl tandis que la solution vire au jaune et qu'il apparaît un précipité orangé. Après 1 h d'agitation à la température ordinaire, on hydrolyse sur glace additionnée d'HCl. La solution organique est lavée au bicarbonate, à l'eau, puis séchée. Par concentration, elle donne 6 g de cétone IX (Rendement quantitatif).

La cétone obtenue est en général suffisamment pure. On peut toutefois la recrystalliser par chaud et froid dans le méthanol (8 à 10 cm³ pour 1 g) en refroidissant la solution au bain de glace. Bâtonnets incolores, F_{inst} = 72-73° [F d'après (12) = 75-76°]. Eb_{0,25} = 162-164°. Très soluble à froid dans la plupart des solvants, exceptés le cyclohexane et l'alcool.

Se dissout dans SO₂H₂ avec une halochromie orangée.

Analyse C₁₅H₁₂O, Calc. % : C 86,51 H 5,81
Tr. : 86,5 5,9.

La dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénone-4 donne très facilement des dérivés caractéristiques :

Oxime. — On dissout 0,15 g de cétone IX dans 3 cm³ d'alcool et ajoute une solution de 0,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et 0,12 g d'acétate de sodium dans 0,4 cm³ d'eau. Au bout d'une demi-heure, l'oxime commence à cristalliser en aiguilles incolores. Après quelques heures de repos à température ordinaire, on dilue, essore les aiguilles et recrystallise dans l'alcool à 10 % d'eau (Rdt = 95 %). F_{inst} = 184° [F d'après (12) = 178,5-179,5°].

Analyse C₁₅H₁₃ON, Calc. % : C 80,69 H 5,87 N 6,27
Tr. : 80,7 5,8 6,3.

Semicarbazone. — Même technique que pour l'oxime avec 0,15 g de cétone IX, 0,16 g de chlorhydrate de semicarbazide et 0,12 g d'acétate de sodium; le précipité cristallin apparaît plus rapidement. On recrystallise dans le dioxanne, F_{inst} = 256° (décomp.). Ce dérivé est très peu soluble même à chaud dans le benzène, l'éthanol et l'acétate d'éthyle. Il régénère facilement la cétone de départ par ébullition dans HCl aqueux à 10 %.

Analyse C₁₆H₁₅ON₃, Calc. % : C 72,43 H 5,7 N 15,84
Tr. : 72,5 5,8 15,8.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. — Par addition d'une solution hydroalcoolique de sulfate de dinitro-2,4 phénylhydrazine à une solution alcoolique chaude du composé IX, la dinitro-2,4 phénylhydrazone se sépare immédiatement. Cristaux rouge orangé (toluène) très peu solubles dans les solvants, F_{inst} = 257° [F d'après (12) = 231-232°].

Analyse C₂₁H₁₆O₄N₄, Calc. % : N 14,43 Tr. % : 14,5.

Bromo-5 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénone-4. — On ajoute, goutte à goutte, la quantité théorique de brome à une solution froide de 1 g de monocétone IX dissous dans CS₂. La réaction est immédiate avec dégagement de BrH. La distillation du solvant fournit une huile légèrement jaune qui cristallise facilement par grattage (Rendement quantitatif). Le dérivé bromé peut se présenter, après cristallisation dans le méthanol, sous deux formes fondant respectivement à 67-69° (tablettes incolores) et 82-84° (bâtonnets incolores).

Analyse C₁₅H₁₁OBr, Calc. % : C 62,75 H 3,86 Br 27,9
Tr. : 62,7 3,9 27,0.

II. — Dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénedione-4,5, XII.

On dissout 1,3 g de SeO₂ finement pulvérisé dans 50 cm³ d'acide acétique portés à 80-90°, puis on ajoute 2 g de monocétone IX. La solution se trouble immédiatement par formation de sélénium rouge; on la maintient à 110° pendant 35 mn en agitant de temps en temps. Après refroidissement, on verse dans l'eau et extrait 2 fois à l'éther le précipité jaune formé. La solution étherée est lavée au bicarbonate, à l'eau, puis séchée sur SO₄Na₂. Par concentration, elle donne la dicétone brute qu'on recrystallise dans le benzène (Rdt = 1,8 g, soit 87 %).

La chromatographie des résines de cristallisation sur alumine permet d'isoler en outre un composé sélénié jaune orangé, F_{inst} = 207-208° (Rdt = 10 % environ) insoluble dans la soude à chaud et dont la constitution n'a pas été déterminée.

La dibenzo-2,3 -6,7 cycloheptadiénedione-4,5, XII, se présente en aiguilles jaune vif, sublimables sous pression réduite, F_{inst} = 165° [F d'après (12) = 164-165°]. Soluble dans l'acétone et l'acide acétique, elle se dissout dans SO₄H₂ en donnant une halochromie rouge sang.

Analyse C₁₅H₁₀O₂, Calc. % : C 81,06 H 4,54
Tr. : 81,3 4,6.

La dicétone cristallisée rougit rapidement quand elle est exposée à la lumière, tandis que son point de fusion s'abaisse légèrement. Nous avons constaté que cette transformation pouvait être évitée par chauffage sous vide entre 120 et 130°.

Réarrangement benzilique de la dicétone XII: acide hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-9, XIV, C₁₅H₁₂O₃.

On laisse se dissoudre à froid 0,2 g de dicétone XII finement broyée dans 10 cm³ de soude aqueuse normale (ce qui demande 1 à 2 h). La solution incolore obtenue est filtrée puis acidifiée jusqu'à pH 4 environ. Le précipité blanc formé est lavé plusieurs fois à l'eau avant d'être séché dans un exsiccateur en présence de P₂O₅ (Rdt = 80 %). L'acide XIV peut être recrystallisé par dissolution, à froid, dans l'éther, puis addition d'éther de pétrole 30-60°. Cristaux massifs incolores, F_{inst} = 170° environ avec décomposition instantanée en acide anthracène carboxylique-9, F_{inst} = 220°. A la température ordinaire, l'acide XIV jaunit lentement en donnant également l'acide anthracénique. Il est facilement soluble dans CO₂HNa aqueux, l'éther et l'alcool, mais très peu dans le benzène.

Le chauffage de la dicétone XII avec la soude aqueuse ou hydroalcoolique suivi d'acidification conduit directement à l'acide anthracène carboxylique-9, XV, F_{inst} = 220°, sans dépression en mélange avec un échantillon préparé par synthèse.

La dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénedione-4,5, XII, donne facilement des dérivés :

Quinoxaline. — On dissout 0,1 g de dicétone XII dans 2,5 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute une solution de 0,06 g d'o-phénylènediamine dans 1,5 cm³ d'acide acétique. Après quelques minutes, il apparaît un précipité cristallin. On chauffe légèrement pour terminer la réaction puis dilue avec 1 cm³ d'eau; la quinoxaline se sépare avec un rendement quantitatif. Après cristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles incolores, F_{inst} = 234°.

Analyse C₂₁H₁₄N₂, Calc. % : C 85,69 H 4,79 N 9,52
Tr. : 85,6 4,9 9,6.

Monoxime. — A une solution de 0,5 g de dicétone XII dans 7 cm³ d'alcool, on ajoute une solution d'hydroxylamine préparée par dissolution de 0,5 g du chlorhydrate de la base et 0,75 g d'acétate de sodium dans 5 cm³ d'eau. Après une nuit de repos, le précipité cristallin est essoré puis lavé à l'alcool dilué (Rdt = 0,45 g).

La monoxime se présente, après cristallisation dans l'alcool ou le benzène, en cristaux parallélépipédiques très faiblement jaunes, F_{inst} = 191-192° [F d'après (12) = 194-195°].

Analyse C₁₅H₁₁O₂N, Calc. % : C 75,93 H 4,67 N 5,90
Tr. : 76,18 4,64 5,95.

La monoxime se dissout dans NaOH aqueuse pour donner une solution jaune. Avec certains métaux elle donne des complexes très colorés solubles dans le chloroforme (Fe²⁺ → complexe bleu verdâtre, Co²⁺ → rouge orangé, Ni²⁺ → jaune vert).

Dioxime. — On porte au reflux pendant quelques minutes une solution dans l'alcool (5 cm³ environ) de 0,15 g de dicétone XII et 0,20 g de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après addition de 0,6 cm³ de pyridine, le reflux est poursuivi pendant 3 h. Par dilution à l'eau, la dioxime cristallise (Rdt = 95 %).

Tablettes losangiques incolores, F_{inst} = 227-228° après cristallisation dans le mélange dioxanne-benzène [F d'après (12) = 212-213°]; solubles dans l'éther, l'alcool et les solutions alcalines.

Analyse C₁₅H₁₂O₂N₂, Calc. % : C 71,41 H 4,80 N 11,11
Tr. : 71,55 4,75 10,92.

Une partie des analyses relatives aux composés décrits dans ce chapitre et dans les chapitres suivants a été effectuée par le Laboratoire de Microanalyse des Services de Recherches Roussel-Uclaf auxquels nous adressons nos très vifs remerciements.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. W. COOK et J. D. LOUDON, *Quart. Rev.*, 1951, **5**, 99.
- (2) P. L. PAUSON, *Chem. Reviews*, 1955, **55**, 9.
- (3) T. NOZOE, *The Chemistry of Natural Tropolones and Related Troponoids*, Publication 70^e anniversaire A. Stoll, Birkäuser A. b. Basel, 1957.
- (4) J. W. COOK, A. R. GIBB, R. A. RAPHAEL et A. R. SOMERVILLE, *J. chem. Soc.*, 1952, 603.
- (5) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1287-1289.
- (6) T. SAKAN et M. NAKAZAKI, *J. Inst. Polytechn.*, Osaka City Univ., 1950, 1, n° 2, 23-29; *Chem. Abstr.*, 46, 5036.
- (7) M. NAKAZAKI, *J. Chem. Soc. Japan*, 1951, **72**, 739-743; *Chem. Abstr.*, 46, 1175.
- (8) J. W. COOK, A. R. GIBB, R. A. RAPHAEL et A. R. SOMERVILLE, *J. chem. Soc.*, 1954, 503.
- (9) H. W. LUCIEN et A. TAURINS, *Can. J. Chem.*, 1952, **30**, 208-223.
- (10) S. MURAHASHI, *Sci. Pap. Inst. phys. Chem. Res.*, 1936, **30**, 180; *Chem. Zbl.*, 1938, **109**, I, 2168.
- (11) H. CASSIRER, *Ber.*, 1892, **25**, 3022.
- (12) N. J. LEONARD, A. J. KRESGE et M. OKI, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, 77, 5078.
- (13) W. TREIBS et H. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1950, **83**, 367; 1951, **84**, 671.
- (14) N. J. LEONARD et P. M. MADER, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 5388.
- (15) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. Chem.*, 1928, **463**, 174.
- (16) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et J. L. WILTSHIRE, *J. chem. Soc.*, 1927, 1724. — E. DE BARRY BARNETT et N. F. GOODWAY, *J. chem. Soc.*, 1929, 1754.
- (17) J. M. ROBERTSON, *J. chem. Soc.*, 1951, 1222.
- (18) L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1934.
- (19) E. DE BARRY BARNETT, J. W. COOK et I. G. NIXON, *J. chem. Soc.*, 1927, 504-512.

CHAPITRE II

Réactions de condensation de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5. Transposition des cétoles obtenus (*).

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I, étudiée dans le chapitre précédent, présente la particularité de se condenser très facilement sur elle-même sous l'action des bases en milieu non aqueux. Le composé formé, qui est un dimère de la dicétone I, a fait l'objet d'une étude approfondie que nous présentons ici.

Les résultats obtenus sont exposés dans deux paragraphes :

1. — Condensation de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I, sur elle-même. Déshydratation du produit obtenu.

2. — Réarrangement, en milieu acide des α -cétoles dérivés de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I.

I. — Condensation de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I, sur elle-même. Déshydratation du produit obtenu.

a) Condensation de la dicétone I sur elle-même.

Les bases en milieu non aqueux transforment la dicétone I, colorée en jaune, en un composé incolore peu fusible, F_{inst} 285° env. (décomp.) et très peu soluble dans les solvants usuels. Avec la potasse en solution alcoolique, cette transformation peut être observée dès la température ordinaire, mais elle est alors accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'acide anthracène carboxylique-9

provenant du réarrangement benzilique (voir chapitre précédent). Cet inconvénient est évité par l'utilisation de l'acétate de sodium. Mais, dans ce cas, pour obtenir une transformation complète de la dicétone, il faut opérer au reflux du solvant (ac. acétique).

La plupart des bases organiques sont également capables de provoquer la réaction, d'autant plus facilement que leur basicité est plus grande. Ainsi, avec la diméthylaniline ou la pyridine, il est nécessaire de chauffer légèrement, alors qu'avec la diéthylamine, le composé F_{inst} 285° est obtenu, avec des rendements quantitatifs, par simple dissolution à froid de la dione dans l'amine. Seule parmi les bases utilisées, la pipéridine provoque la formation d'un produit différent, jaune, contenant de l'azote et dont la constitution a été provisoirement laissée de côté.

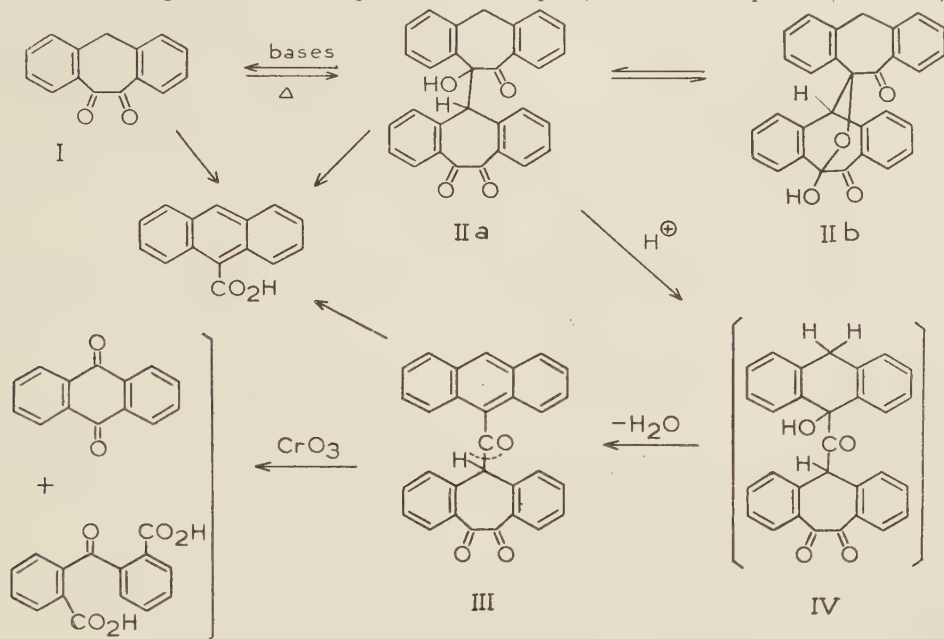
Le composé incolore, obtenu dans le cas général, redonne partiellement la dione de départ par chauffage sous vide à 210° (Rdt 50 %). La même régénération se produit, mais beaucoup plus complètement, si on le chauffe avec l'*o*-phénylène diamine car on obtient alors la quinoxaline de la dicétone avec un rendement de 90 %. De plus, la potasse hydroalcoolique au reflux le transforme en acide anthracène carboxylique-9 (80 % de la théorie), comme c'est le cas pour la dicétone I.

Ces propriétés, ainsi que le mode de formation, nous ont amenés à penser que le composé étudié devait résulter d'une condensation cétole de la dicétone sur elle-même, pour aboutir à un dimère de structure II a. Cette hypothèse se trouvait en accord, d'une part, avec les résultats de l'analyse centésimale, et, d'autre part, avec la présence d'un seul hydrogène mobile pour deux molécules de dicétone (méthode de ZEREWITNOFF); ce dernier point nous paraissant être la preuve d'une structure dimérisée.

(*) Ce travail a fait l'objet d'une publication préliminaire dans *C.R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1934.

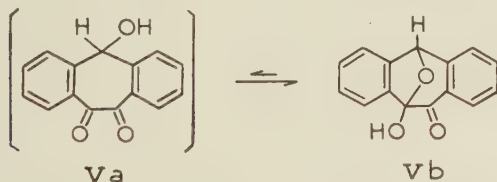
Il ne nous a pas été possible, en effet, de faire une détermination de la masse moléculaire du dimère par suite de sa très faible solubilité dans les solvants ou de sa facile décomposition par la chaleur qui interdisait, d'opérer avec

295°, dont la formule brute correspondait bien à l'élimination d'une molécule d'eau pour une molécule de dimère. Sa masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le camphre, était bien celle prévue (calc. : 426; tr. : 420 ± 20).



des solvants cryoscopiques tels que le camphre.

La formule IIa ne soulevait qu'une seule objection : l'absence de coloration du dimère paraissait incompatible avec une telle structure. Cette observation se trouvait d'ailleurs confirmée par l'absence totale dans le spectre d'absorption (fig. 1) du composé étudié, de la bande α -dicétonique située vers $435 m\mu$ pour la dicétone I. Au cours de nos recherches, une absence de coloration a été également constatée pour une dicétone α de la même série : l'hydroxy-1 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-4,5, Va, et nous avons pu démontrer qu'elle s'explique, dans ce cas, par une tautomérie avec une forme incolore; la forme stable étant la forme Vb qui résulte d'une hémicétylisation transannulaire de Va (1).



Par analogie, on peut se demander si le dimère incolore ne possède pas, plutôt que la structure IIa, la structure tautomère hémicétylétique IIb, résultant de l'addition de l'OH tertiaire sur l'un des carbonyles du groupement α dicétonique. Nous n'avons pu, jusqu'à présent, en apporter la confirmation chimique et nous nous sommes contentés de vérifier sur les modèles atomiques de Stuart, que la structure IIb pouvait effectivement être réalisée sans tension notable.

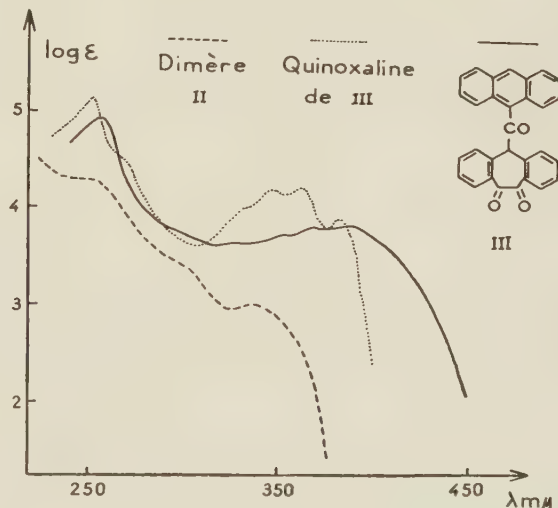
b) Déshydratation du produit obtenu.

Une confirmation de la structure II (a ou b) a été tout naturellement recherchée dans la déshydratation du dimère. Celle-ci s'effectuait aisément par chauffage dans l'acide acétique contenant 10 % de SO_4H_2 à 50 % d'eau.

On obtenait ainsi un composé jaune citron, F_{inst} 294-

En outre avec l'o-phénylènediamine, il donnait normalement une quinoxaline comme le laissait prévoir la présence du groupement α -dicétonique dans la structure attendue VI provenant de la déshydratation de IIa.

Par contre, certaines de ses propriétés semblaient incompatibles avec une telle structure; en particulier, il présentait à l'état solide, une faible fluorescence jaune en lumière ultraviolette, que l'on retrouvait également, mais avec plus d'intensité encore, chez sa quinoxaline. Par ailleurs, son spectre d'absorption UV. ainsi que celui de sa quinoxaline présentait certaines bandes caractéristiques de la structure anthracénique.



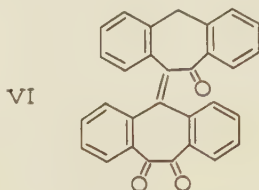
Spectres U.V. — Visible.

II (éther) $\lambda_{max} m\mu$ ($\log \epsilon$) : ~ 246 (4,31), ~ 300 (3,40), 335 (2,99).

III (chloroforme), $\lambda_{max} m\mu$ ($\log \epsilon$) : 257 (4,94), 332 (3,65), 351 (3,73), 369 (3,83), 388 (3,85).

Quinoxaline de III (éther), $\lambda_{max} m\mu$ ($\log \epsilon$) : 254 (5,15), 331 (3,98), 346 (4,20), 363 (4,23), 382 (3,92).

Nous étions donc amenés à envisager comme structure du produit de déshydratation, non plus la formule VI, mais

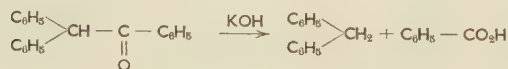


la structure isomère III qui rendait compte des propriétés spectrales. Cette hypothèse s'est trouvée en accord avec les résultats de deux réactions de dégradation :

1°) *Oxydation chromique*. — L'action de CrO_3 en milieu acétique sur le produit de déshydratation conduit à un mélange de deux produits d'oxydation distincts correspondant chacun à l'une des deux parties de la molécule III: d'une part, l'antraquinone (90 % de la théorie) provenant de la partie anthracénique, d'autre part, l'acide benzophénone dicarboxylique-2,2' (80 % de la théorie) isolé sous forme de dilactone et qui correspond au reste dibenzocycloheptanique. Nous avons vérifié, en effet, que cet acide est le seul composé formé dans l'oxydation chromique de la dicétone I.

L'oxydation de la quinoxaline permet d'établir, avec plus de certitude encore, la présence du squelette dibenzocycloheptanique, puisque, traitée par CrO_3 , elle donne un mélange d'antraquinone et de quinoxaline de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5 déjà connue (2).

2°) *Action des alcalis*. — Par chauffage dans la potasse méthyllique, le composé III subit une dégradation qui aboutit à un mélange de plusieurs produits parmi lesquels seul l'acide anthracène carboxylique-9, le plus abondant dans le mélange, a été identifié. En présence d'un peu d'eau la réaction s'oriente nettement vers la formation d'acide anthracénique. L'obtention de cet acide à partir de la structure III peut s'expliquer par une coupure hydrolytique de la molécule (au niveau du trait en pointillé) accompagnée du réarrangement benzilique de la partie dicétonique. On sait qu'une telle scission se rencontre fréquemment chez les cétones énolisables; c'est ainsi que la diphenylacétophénone conduit à un mélange de diphenylméthane et d'acide benzoïque par chauffage avec les alcalis (3) :

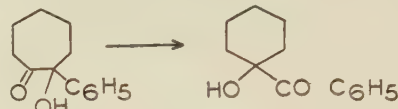


Selon ce processus, chacune des deux parties de la molécule donne une molécule d'acide anthracène carboxylique-9. Effectivement, nous avons obtenu dans les meilleures conditions, 80 % de la quantité théorique calculée sur la base de 2 molécules d'acide pour une molécule de produit de déshydratation.

La transformation du dimère II en composé anthracénique III, sous l'action des acides, pouvait s'interpréter par une isomérisation préalable de l'une des formes tautomères, IIa, en cétole isomère IV qui, du fait de sa nature dihydroanthracénique, devait se déshydrater facilement, surtout en milieu acide.

Ce type de transposition était déjà connu, en particulier depuis les travaux de FAVORSKY sur les α -cétoles acycliques (4). En série cyclanique, I. ELPHIMOFF-FELKIN et B. TCHOUBAR (5) avaient décrit un rétrécissement de cycle analogue à celui observé ici; la phényl-2 hydroxy-2 cyclo-

heptanone se transposant par chauffage avec l'hydroxyde de plomb en benzoyl-1 cyclohexanol.



La transposition cétoleque étant considérée comme réversible (6), la réaction a tendance à s'orienter vers la formation du cétole le plus stable. Dans le cas du dimère II, la transposition serait donc favorisée par la déshydratation du cétole isomère formé IV.

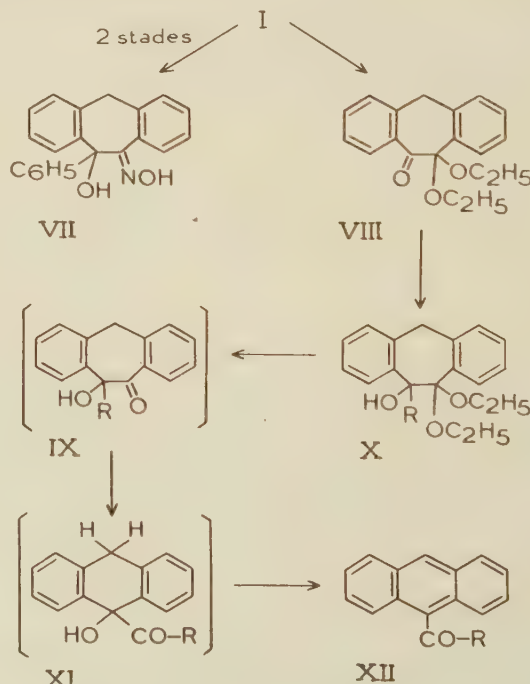
II. — Réarrangement en milieu acide des α -cétoles du type IX dérivés de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5.

Il nous a paru souhaitable de compléter le travail précédent par l'étude de cétoles plus simples que le dimère II, dont la transposition éventuelle, par les acides, en composés anthracéniques déjà connus constituerait une preuve supplémentaire de la structure du produit de déshydratation III.

L'accès direct aux cétoles du type IX, théoriquement possible par condensation d'une molécule de magnésien sur la dicétone I s'est révélé impraticable par suite des réactions secondaires que provoque l'action du réactif de Grignard sur cette α -dicétone, réactions de réduction et de dimérisation notamment.

Nous avons alors utilisé la méthode habituelle de blocage de l'un des carbonyles sous forme d'oxime. Effectivement la condensation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur la monoxime de la dicétone I s'effectuait d'une manière satisfaisante, mais l'alcool-oxime formé VII résistait à l'hydrolyse acide modérée. L'emploi de conditions plus énergiques ne donnait que des résines incristallisables.

Le passage par le monoacétal éthylique VIII conduisait au résultat recherché.



La préparation de ce monoacétal a présenté certaines difficultés; en effet, l'acétalisation de la dicétone I par la

méthode classique (ortho-formiate d'éthyle dans l'alcool absolu) s'effectuait avec de faibles rendements, toujours inférieurs à 25 ou 30 %, malgré les conditions variées et les divers catalyseurs utilisés (HCl sec, ZnCl_2 , NH_4NO_3 , CaCl_2). Nous avons constaté que le sulfite d'éthyle, préparé extemporanément par addition de SO_2 à l'alcool absolu, convenait parfaitement (Rdt 85 %). Ceci s'explique probablement par une déshydratation totale du milieu qui rend la réaction plus complète.

Les magnésiens — $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ et CH_3MgI — se condensaient régulièrement à froid avec l'acétal cétonique VIII pour donner les alcool-acétals correspondants X ($\text{R} = \text{CH}_3$ et C_6H_5). Les acides minéraux dilués transformaient ces deux alcools respectivement en benzoyl-9 anthracène, XII ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), et acétyl-9 anthracène, XII ($\text{R} = \text{CH}_3$); les réactions se faisant à température ordinaire et avec des rendements quasi quantitatifs.

Il est vraisemblable que les cétoles IX et XI sont les intermédiaires de ces transformations. Toutefois, malgré les conditions douces de la réaction d'hydrolyse, ces cétoles n'ont pas été isolés, probablement en raison de leur trop grande sensibilité aux acides.

Cependant, la formation d'acyl-9 anthracènes par hydrolyse acide des alcool-acétals X justifiait entièrement le mode de déshydratation envisagé pour le dimère de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-4,5.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Condensation de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I, sur elle-même Déshydratation du produit obtenu.

A. — Action des bases organiques sur la dicétone I.

1) Cas général: obtention du dimère II.

Le dimère II a été préparé par action des bases organiques suivantes sur la dione: pyridine, diméthylaniline, diéthylamine, triéthylamine. C'est la diéthylamine qui convient le mieux. On opère de la manière suivante:

On dissout 0,4 g de dicétone I dans 4 cm^3 de diéthylamine redistillée. La solution se décolore rapidement tandis que le dimère précipite. L'amine est alors chassée sous pression réduite puis, le résidu blanc est lavé avec un peu d'éther ou de benzène (Rendement quantitatif).

La dicétone peut être préalablement dissoute dans un solvant (éther ou benzène) auquel on ajoute quelques gouttes de diéthylamine. Le dimère cristallise alors en cristaux massifs incolores, $F_{\text{inst}} = 285^\circ$ (décomp.), très peu solubles dans les solvants.

Spectre IR (suspension dans le nujol): OH à $3\,420\text{ cm}^{-1}$, CO à $1\,677\text{ cm}^{-1}$ et $1\,695\text{ cm}^{-1}$.

Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_4$, Calc. %:	C 81,06	H 4,54	H_{mob} 0,23
Tr.	81,02	4,77	0,22.

Par chauffage sous pression réduite à 230° , le dimère II redonne la dicétone I avec un rendement de 50 % à côté d'un autre produit jaune peu fusible (fusion supérieure à 300°). Si on le dissout dans l'o-phénylènediamine fondue à 120° , on obtient, après quelques minutes, la quinoxaline de la dicétone I, $F_{\text{inst}} = 234^\circ$, sans dépression en mélange avec un échantillon authentique (2) (Rdt = 90 %).

La potasse alcoolique à l'ébullition transforme le composé II en acide anthracène carboxylique-9, $F_{\text{inst}} = 218-219^\circ$, sans dépression avec un échantillon préparé par synthèse (Rdt = 80 %).

2) Cas de la pipéridine.

On chauffe au reflux, pendant 20 mn, 0,15 g de dicétone I dissous dans 1,5 cm^3 de pipéridine. En fin de réaction, la solution rouge orangé est versée dans HCl aqueux à 5 %, puis, la solution aqueuse est lavée à l'éther. La neutralisation de la partie acide donne un précipité orangé qui est filtré et séché; poids 0,15 g.

Par cristallisation dans l'alcool, on obtient des cristaux massifs jaunes, $F_{\text{inst}} = 195^\circ$, sublimables sous pression réduite et solubles dans les acides dilués.

B. (Anthroyl-9)-1 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-4,5, III.

On met en suspension 1 g de dimère II dans 45 cm^3 d'acide acétique additionnés de 6 cm^3 d'acide sulfurique à 50 %. On chauffe au reflux jusqu'à dissolution totale, ce qui demande environ 10 à 15 mn. La solution est alors jaune orangé. Le produit de déshydratation cristallise par refroidissement; on essore, lave à l'alcool puis à l'éther (Rdt = 80 %).

Le composé III se présente en aiguilles feutrées jaune citron (xylène), $F_{\text{inst}} = 294-295^\circ$. Il est faiblement fluorescent en jaune en lumière ultraviolette et peu soluble dans les solvants.

Halochromie rouge violacé avec fluorescence bleue par dissolution dans SO_4H_2 concentré.

Masse moléculaire par cryoscopie dans le camphre (méthode de Rast):

Calc.: 426,4 Tr.: 423 ± 20 .

Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Calc. %:	C 84,49	H 4,25	H_{mob} 0
Tr.	84,62	4,35	0.

Réactions de dégradation:

a) *Par oxydation chromique.* — On dissout, à chaud, 0,1 g de produit de déshydratation III dans 5 cm^3 d'acide acétique, puis l'on ajoute 0,25 g d'acide chromique préalablement dissous dans 7 cm^3 d'acide acétique. On chauffe 1 h à 105° . L'antraquinone formée est séparée par addition de 3 cm^3 d'eau à la solution (Rdt = 90 % de la théorie). Le filtrat est de nouveau dilué avec 50 cm^3 d'eau, puis extrait à l'éther. La solution étherée, amenée à sec, conduit à la dilactone de l'acide benzophénone dicarboxylique-2,2', $F_{\text{inst}} = 209^\circ$ [F d'après (7) = 210°], Rdt = 80 %. Cette dilactone est identique à celle obtenue par oxydation chromique de la dicétone I.

b) *Par les alcalis.* — 0,1 g de produit de déshydratation III sont chauffés 10 mn au reflux avec 6 cm^3 de potasse méthylique normale diluée par 2 cm^3 d'eau. Le traitement ultérieur fournit après extraction au bicarbonate, 80 % d'acide anthracène carboxylique-9, $F_{\text{inst}} = 218^\circ$, et 5 % d'un acide jaune $F_{\text{inst}} = 295^\circ$, qui n'a pas été identifié.

Quinoxaline de l'(anthroyl-9)-1 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-4,5.

La faible solubilité du produit de déshydratation nous a amenés à utiliser un grand excès d'o-phénylènediamine et peu d'acide acétique. Dans ce mélange, la dissolution est rapide et la quinoxaline facile à séparer.

Mode opératoire: au mélange fondu suivant: produit de déshydratation III 0,3 g, o-phénylènediamine 1 g, on ajoute en agitant 3 cm^3 d'acide acétique. Le produit de départ se dissout rapidement tandis que la quinoxaline cristallise. Après 10 mn de chauffage, entre 105° et 110° , le mélange est refroidi puis repris par 5 cm^3 d'acide acétique aqueux à 50 %. Les cristaux sont essorés et lavés à l'alcool chaud, $F_{\text{brut}} = 238-239^\circ$ (Rdt = 95 %). Les solutions de lavage contiennent une faible quantité d'un produit légèrement jaune, non fluorescent, $F_{\text{inst}} = 335^\circ$ environ (non étudié).

La quinoxaline se présente sous forme de cristaux massifs jaune citron, $F_{\text{inst}} = 239-240^\circ$ (ac. acétique), à fluorescence jaune verte en lumière ultraviolette. Elle est peu soluble dans la plupart des solvants.

Analyse $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, Calc. %:	C 86,72	H 4,45	N 5,62
Tr.	86,54	4,44	5,78.

Oxydation chromique de la quinoxaline. — On opère de la même manière que pour l'oxydation du produit de déshydratation, déjà décrite; le mélange oxydant étant maintenu cette fois à $90-95^\circ$ pendant 45 mn. Par dilution à l'eau, on obtient un précipité formé d'antraquinone et de quinoxaline de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènetriène-1,4,5 (2). L'antraquinone est séparée par lavages avec une solution alcaline d'hydrosulfite; le résidu est lavé à l'eau, puis recristallisé dans l'acide acétique ce qui donne la quinoxaline de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènetriène-1,4,5 $F_{\text{inst}} = 256^\circ$ (Rdt = 50 %).

II — Réarrangement, en milieu acide, des α -cétols dérivés de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5, I.

A. — Monoxime de la phényl-5 hydroxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, VII.

Une solution étherée, contenant 0,24 g de monoxime de la dicétone I (voir mémoire précédent), est ajoutée lentement à une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'éther, correspondant à 3 fois la théorie (6 mol. de magnésien pour 1 mol. d'oxime). Le précipité jaune formé se redissout rapidement dans l'excès de réactif pour donner une solution rouge orangé. Quand toute la monoxime est ajoutée, on laisse la solution au repos pendant 3 h avant de l'hydrolyser par le mélange glace-HCl. La solution étherée est lavée avec de la soude diluée pour éliminer l'oxime qui n'aurait pas réagi puis plusieurs fois à l'eau. Par distillation de l'éther, on obtient un résidu huileux qui cristallise par addition d'un peu de benzène (Rdt = 0,1 g).

Le composé VII se présente en cristaux massifs incolores solvables après cristallisation dans le benzène, $F_{\text{inst}} = 170^\circ$ environ avec resolidification puis $F_{\text{inst}} = 211-212^\circ$ (par chauffage sous vide à 110° le solvate perd 11 % de son poids, soit 1 mol. de benzène pour 2 mol. d'oxime). Halochromie bleu foncé dans SO_4H_2 conc.

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$,

Calc. % : C 79,98 H 5,43 N 4,44 H_{mob} 0,63
Tr. : 79,75 5,51 4,49 0,63.

L'oxime VII n'est pas hydrolysée, à froid, par HCl conc. à 20 % dans l'alcool. Par chauffage de cette solution, pendant 15 minutes, on obtient, après traitement, une huile orangée incristallisable. Il en est de même si l'on opère en présence de formaldéhyde.

B. — Monoacétal éthylique de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5 VIII.

On mélange avec précaution, au voisinage de 0° , 8 cm³ d'éthanol absolu et 1 cm³ de SOCl_2 . A cette solution, on ajoute 1 g de dicétone I en agitant jusqu'à dissolution totale. Après deux ou trois jours de repos à la température ordinaire, l'acétal cristallise plus ou moins abondamment. Le mélange de la solution et des cristaux est alors neutralisé par addition de carbonate de sodium anhydre puis, dilué avec un peu d'eau. L'acétal est essoré, lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool (Rdt = 85 %).

Aiguilles incolores, $F_{\text{inst}} = 119-120^\circ$ (alcool), sublimables sous pression réduite.

Analyse $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$, Calc. % : C 77,00 H 6,80
Tr. : 76,7 6,7.

L'acétal régénère facilement la dicétone par action des acides forts dilués, à froid.

1° Acétal éthylique de la méthyl-5 hydroxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, X ($R = \text{CH}_3$).

On ajoute rapidement, en agitant mécaniquement, une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, correspondant à 3 fois

la théorie à une solution étherée d'acétal VIII (0,35 g) refroidie par un bain de glace. Il apparaît rapidement une coloration jaune orangé puis un précipité blanc. La solution est laissée au repos, pendant 1 h 30, à température ambiante. Elle est ensuite hydrolysée avec le mélange sulfate d'ammonium-glace. La distillation de l'éther d'extraction donne une huile qui cristallise facilement par grattage, $F_{\text{brut}} = 96^\circ$ (Rdt = 98 %).

Bâtonnets incolores (alcool) ou cristaux massifs (sublimation), $F_{\text{inst}} = 99^\circ$, très solubles dans tous les solvants.

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Calc. % : C 76,89 H 7,74 H_{mob} 0,32
Tr. : 77,0 7,8 0,32.

Réarrangement par les acides. — On dissout 0,1 g d'alcool-acétal méthylé dans 3 cm³ d'acide acétique. A cette solution, on ajoute alors 3 à 4 gouttes d'HCl concentré. La solution se colore rapidement en jaune. Après 1/2 h, à froid, on sépare l'acétyl-9 anthracène formé par dilution de la solution acétique avec un peu d'eau (Rdt = 90 %), $F_{\text{inst}} = 75^\circ$, sans dépression avec un échantillon préparé selon (8).

2° Acétal éthylique de la phényl-5 hydroxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, X ($R = \text{C}_6\text{H}_5$).

On ajoute, goutte à goutte sous agitation, 0,225 g d'acétal VIII, dissous dans 6 cm³ d'éther anhydre, à une solution étherée, refroidie par un bain de glace, de bromure de phénylmagnésium correspondant à 3 fois la théorie. On laisse la solution revenir à température ambiante pendant 1 h 30, puis on l'hydrolyse avec le mélange sulfate d'ammonium-glace. L'huile obtenue, après distillation de l'éther d'extraction, est dissoute dans le cyclohexane puis chromatographiée sur alumine. Le diphenyle passe tout au début tandis que l'alcool-acétal suit immédiatement par élution avec le mélange benzène-cyclohexane à 50 %. On recristallise dans l'alcool. Bâtonnets incolores, $F_{\text{inst}} = 111-112^\circ$ (Rdt = 55 %).

Analyse $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Calc. % : C 80,18 H 7,00 H_{mob} 0,27
Tr. : 80,29 7,16 0,29.

Réarrangement par les acides. — La technique est la même que celle décrite pour le réarrangement de l'alcool-acétal méthylé. On obtient le benzoyl-9 anthracène, $F_{\text{inst}} = 148-149^\circ$, avec un rendement de 96 % [échantillon de référence préparé selon (9)].

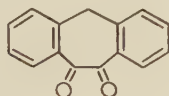
BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 619. Voir également chapitre suivant.
- (2) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1287.
- (3) H. BILTZ, *Ber.*, 1893, **26**, 1958.
- (4) A. FAVORSKY, *Bull. Soc. chim.*, 1926, **39**, 216; 1928, **43**, 551.
- (5) I. ELPHIMOFF-FELKIN et B. TCHOUBAR, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1978.
- (6) I. ELPHIMOFF-FELKIN, Mise au point, *Bull. Soc. chim.*, 1956, **12**, 1845.
- (7) W. TREIBS et H. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1950, **83**, 367.
- (8) *Org. Synthese*, **30**, 1.
- (9) J. W. COOK, *J. chem. Soc.*, 1926, 1284.

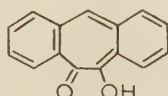
CHAPITRE III

Hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5 (*).

Les recherches exposées dans les deux chapitres précédents démontraient l'instabilité de la structure tropolonique dans la série du dibenzo [*a, d*] cycloheptadiène, ainsi que l'impossibilité d'accéder à un dérivé de cette structure, II, par une réaction impliquant l'isomérisation de la dicétone tautomère I.



I



II

Pour compléter ce travail, il était intéressant de rechercher si cette instabilité de la structure tropolonique, à l'état libre ou à l'état de dérivés, se retrouverait pour l'hydroxy-5 dibenzo-3,4-6,7 tropolone, VI *c*, structure tautomère de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VI *a*. On pouvait en effet espérer que l'isomérisation éventuelle de la forme hydroxydicétonique en forme tropolonique par les bases ne serait pas gênée par une réaction de dimérisation, comme dans le cas de dicétone non hydroxylée I (voir chapitre précédent). Nous nous sommes donc proposé d'étudier les propriétés de cette hydroxydicétone VI *a* et d'en préparer des dérivés.

Nous avons bientôt constaté que le produit hydroxylé, obtenu par hydrolyse du dérivé bromé V, possédait certaines propriétés incompatibles avec celles qu'on aurait pu attendre d'un composé de structure dicétonique VI *a* ou tropolonique VI *c*. Une étude plus détaillée des dérivés de cette série a démontré que les anomalies observées étaient dues en fait à une hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxydicétone VI *a* aboutissant à l'hémiacétal VI *b*.

À la suite de ces résultats, on pouvait se demander si les deux monocétones hydroxylées XIII *a* (R = H) et XIII *a* (R = C₆H₅) de la même série ne présenteraient pas également cette particularité. En réalité, l'étude spectrale de ces composés a montré qu'ils n'existaient pas sous une forme hémiacétalique.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée au réarrangement benzilique de la méthoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VII (R = CH₃), qui nous a permis d'isoler l'acide dihydroanthracénique, de type benzilique, intermédiaire du réarrangement.

L'exposé de ce travail est divisé en quatre paragraphes :

— Hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxydicétone VI *a*.

— Structure de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4 XIII *a* (R = H) et du dérivé phényle correspondant XIII *a* (R = C₆H₅).

— Essais d'obtention de dérivés tropoloniques à partir de la méthoxy-1 et de l'acétoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VII (R = CH₃ et CO — CH₃).

— Réarrangement benzilique de la méthoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VII (R = CH₃).

I. — Hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VI *a*.

Pour accéder à l'hydroxydicétone VI *a*, nous sommes partis du dérivé monobromé correspondant V qui se prépare avec de bons rendements, par action du brome, à chaud et en présence de lumière ultraviolette, sur la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, I (1) (voir chapitres précédents I et II). Ce dérivé pouvait être facilement hydrolysé, à froid, par l'oxyde d'argent en milieu hydroacétonique (Rdt = 95 %). Le composé hydroxylé ainsi obtenu se présentait sous forme de bâtonnets incolores à point de fusion net (168-169°). Son absence de coloration paraissait très étonnante pour une α -dicétone de structure VI *a* d'autant plus que, dans la même série, la dione I et le dérivé bromé V étaient normalement colorés en jaune. Pourtant, le produit d'hydrolyse possédait bien des propriétés α dicétoniques : formation d'une quinoxaline avec l'o-phénylènediamine et réarrangement benzilique.

En effet, par chauffage avec de la soude aqueuse, il subissait une dégradation en anthranol qui se manifestait par l'apparition rapide d'une coloration jaune et d'une fluorescence jaune vert de la solution alcaline ; l'acidification de cette solution aboutissait à l'anthrone. La formation d'anthranol, dans ces conditions, pouvait s'expliquer par une décomposition de l'acide dihydroanthracénique intermédiaire III, par perte simultanée d'eau et de gaz carbonique.

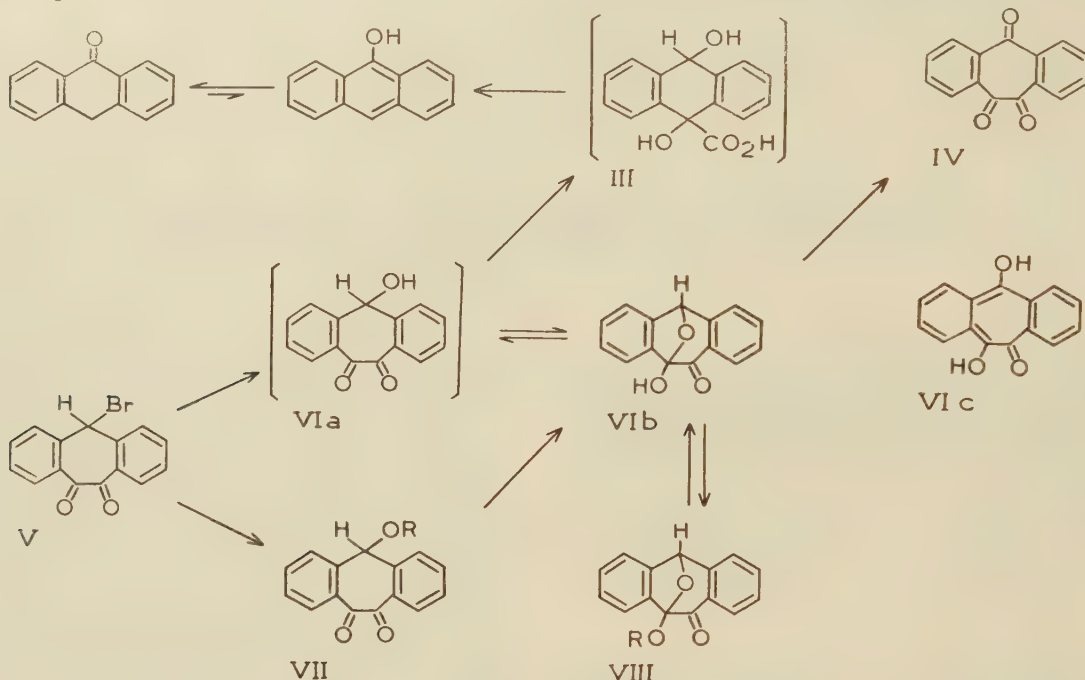
À froid, le produit se dissolvait dans la soude aqueuse sans altération car on le retrouvait inchangé après acidification.

Par ailleurs, la nature dibenzocycloheptanique du composé étudié ne faisait aucun doute, car en l'oxydant à l'anhydride sélénieux on obtenait la tricétone IV (1) (voir également chapitre suivant).

L'estérification du produit hydroxylé par le mélange anhydride acétique-acétate de sodium conduisait à un monoacétate incolore, tandis que, par reflux dans le méthanol-chlorhydrique, on obtenait un monoéther méthylique également incolore. Ces deux monodérivés ne possédaient plus d'hydrogène mobile, ce qui excluait par conséquent pour le composé hydroxylé la structure hydroxydibenzotropolonique VI *c*.

(*) Une partie de ce travail a fait l'objet d'une Note préliminaire aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1958, 246, 619.

La constitution des monodérivés n'en était pas établie pour autant car ils ne manifestaient plus de propriétés α -dicétoniques. Ainsi, ils ne réagissaient pas avec l'*o*-phénylènediamine. De plus, l'éther méthylque se révélait insensible à l'action des alcalis, même à chaud, ce qui était tout à fait anormal pour une α -dicétone telle que VII ($R=CH_3$).



On pouvait par suite se demander si le produit hydroxylé de départ ne possédait pas, au lieu de la structure hydroxydicétonique VI a, la structure hémicétonique VI b, résultant d'une addition transannulaire de l'hydroxyle sur l'un des carbonyles du groupement α -dicétonique. Du fait de la tautomérie entre les deux formes VI a et VI b, le produit hydroxylé devait, dans ce cas, présenter des propriétés dicétoniques, alors que ses dérivés, ester et éther, de structure VIII ($R=CO-CH_3$ et CH_3) devaient en être dépourvus.

La meilleure manière de vérifier la constitution VIII postulée pour les dérivés du produit hydroxylé, était de les comparer aux dérivés de structure dicétonique VII préparés par une autre méthode. Ces dérivés ont pu être obtenus directement à partir de la bromo-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, V. L'action de l'acétate d'argent sur V conduisait en effet au monoacétate VII ($R=CO-CH_3$), celle du méthylate de sodium ou de la potasse méthyllique à froid, à l'éther VII ($R=CH_3$). Ces deux composés étaient manifestement différents de ceux préparés par l'intermédiaire du produit hydroxylé. Ils étaient normalement colorés en jaune et réagissaient avec l'*o*-phénylènediamine pour donner les quinoxalines correspondantes. Avec les alcalis, ils subissaient une dégradation par réarrangement benzilique analogue à celle observée avec le composé VI; on obtenait de l'anthrone après acidification de la solution alcaline. En prenant certaines précautions, on pouvait même isoler l'acide intermédiaire du réarrangement dans la cas de la dicétone méthoxylée VII ($R=CH_3$) (voir paragraphe IV).

L'état de tautomérie du produit hydroxylé VI s'est trouvé confirmé par le fait qu'on pouvait le régénérer à partir des dérivés des deux séries : par hydrolyse alcaline, à froid, des deux acétates isomères VII ($R=CO-CH_3$) et VIII ($R=CO-CH_3$) ou par coupure, à l'aide d'acide bromhydrique concentré à l'ébullition, des éthers isomères VII ($R=CH_3$) et VIII ($R=CH_3$). La comparaison du spectre d'absorption du produit hydroxylé VI à ceux des deux sortes de dérivés, VII et VIII, montre que VI se trouve uni-

quement sous la forme hémicétonique VI b. En particulier, on constate dans la courbe d'absorption (fig. 1) l'absence totale de la bande α -dicétonique (située à 420 m μ pour l'éther dicétonique), que le spectre soit pris dans l'éther ou dans l'alcool éthylique. De plus, nous avons vérifié que le spectre de VI n'était pas modifié 24 heures après la mise

en solution : la forme VI a ne se forme donc pas en quantité notable au cours du temps.

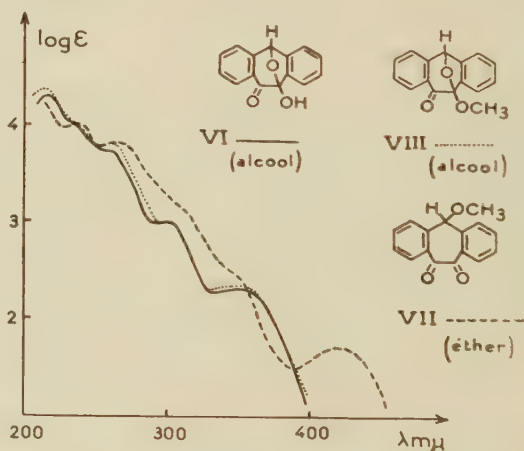


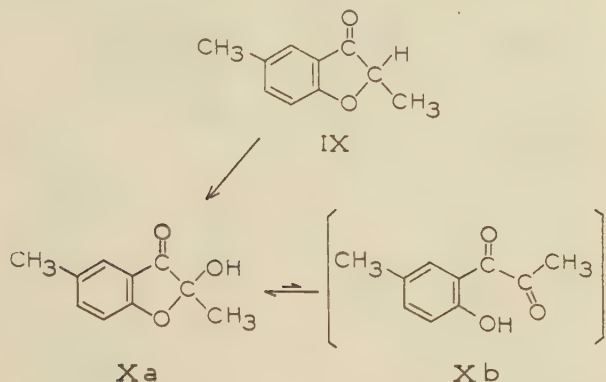
Fig. 1.

VI b (alcool éthylique), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 222 (4,36), ~ 241 (3,96), 262 (3,76), 300 (3), 352 (2,31).
 VII ($R=CH_3$) (éther), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 243 (4,04), 267 (3,83), ~ 320 (3,00), ~ 350 (2,4), 425 (1,72).
 VIII ($R=CH_3$) (alcool éthylique), $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 220 (4,38), 240 (4,02), 262 (3,80), 300 (3,00), 353 (2,53).

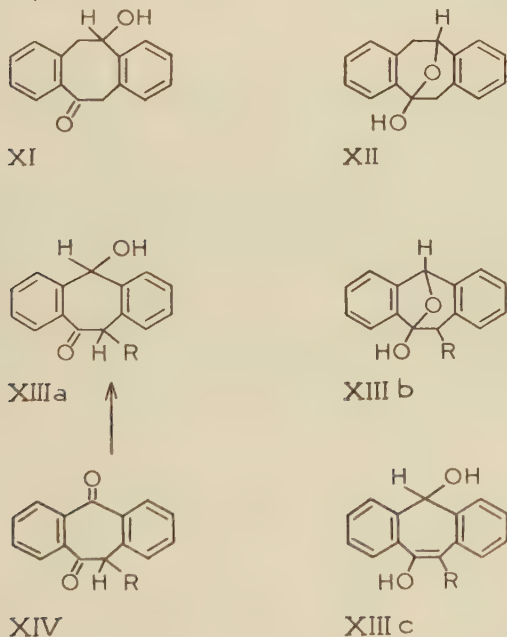
II. — Structure de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, XIIIa ($R=H$) et du dérivé phénylé correspondant XIII a ($R=C_6H_5$).

L'hémicétilisation intramoléculaire est une réaction assez générale chez les cétones et les aldéhydes hydroxylés surtout quand elle s'accompagne de la formation de cycles

stables pyranniques ou furanniques (2). Dans la série des α -dicétones hydroxylées, le phénomène a également été signalé. Ainsi, K. V. AUWERS (3) a démontré que l'hydroxy-2 diméthyl-2,5 coumaranone, X a, obtenue par oxydation de la diméthyl-2,5 coumaranone, IX, est, en fait, la forme hémiacétalique stable d'une dicétone phénolique X b. Elle donne, par suite, des dérivés des deux formes X a et X b.



L'hémiacétalisation transannulaire paraît moins fréquente. Toutefois, A. C. COPE et S. W. FENTON ont montré que l'hydroxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cyclooctadiénone-1, XI, existait sous la forme cyclisée XII (4). Il était par suite indiqué de rechercher si une hémiacétalisation n'interviendrait pas également pour la monocétone correspondante de la série du dibenzo [a, d] cycloheptadiène, c'est-à-dire l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, XIII a (R = H).



Pour préparer cette hydroxycétone, nous avons réduit la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-1,4, XIV (R = H), (5), par la poudre de Zn dans l'ammoniaque. Cette méthode avait déjà permis à Cook (6) d'obtenir le dérivé phényle correspondant, XIII a (R = C₆H₅), à partir de la dione XIV (R = C₆H₅); le zinc en milieu ammoniacal ne réduisait qu'un seul des deux carbonyles de cette dicétone, celui qui se trouve en position 1, du fait de l'énolisation de l'autre carbonyle. Appliquée à la dione non phénylée XIV (R = H), cette méthode conduisait à un composé hydroxylé incolore qui existe très probablement sous la forme non cyclisée XIII a (R = H). En effet, son spectre IR (sus-

pension dans le nujol) (figure 3) montre la présence du carbonyle à 1655 cm⁻¹ (1 670 cm⁻¹ pour la monocétone non hydroxylée) et de l'hydroxyle à 3520 cm⁻¹. Par ailleurs, son spectre UV (fig. 2), tout à fait semblable à celui de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénone-4, indique que le carbonyle doit se trouver en position 4.

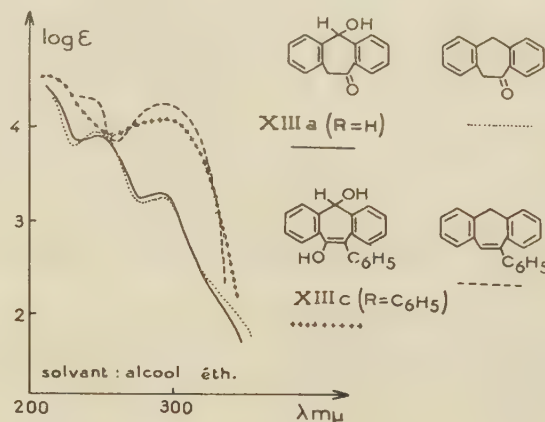


Fig. 2.

XIII a (R = H), λ_{max} mμ (log ε): 245 (3,90), 290 (3,30).
XIII c (R = C₆H₅), λ_{max} mμ (log ε): 211 (4,49), 290 (4,08).

L'hémiacétalisation transannulaire dans cette série paraît donc nécessiter une activation du carbonyle intéressé. Dans le cas de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5, VI a, cette activation est apportée par un second carbonyle.

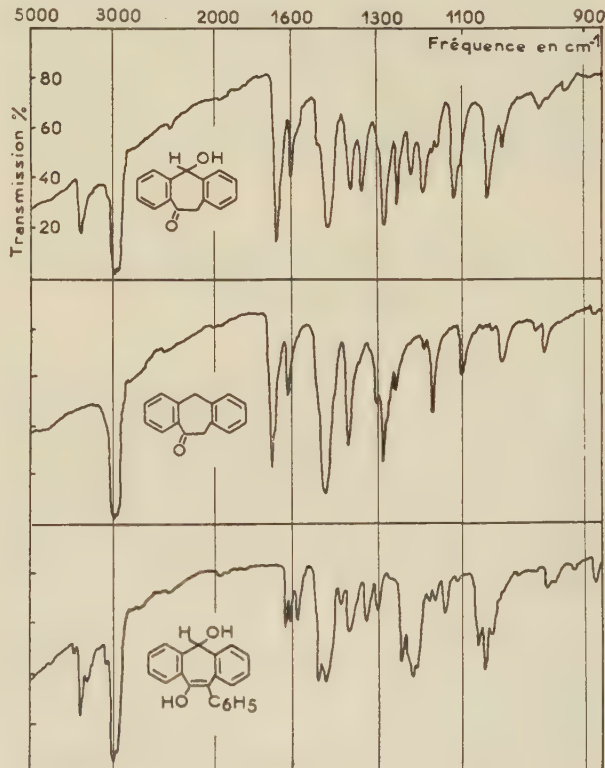


Fig. 3.

Il est probable que les différences observées dans la facilité d'hémiacétalisation des deux monocétone hydro-

xylées XIII a ($R = H$) et XI sont d'origine stérique. C'est du moins ce que montre la considération des modèles atomiques de Stuart: pour l'hémiacétal dibenzocyclo-octanique XII il n'existe aucune tension, alors que la construction d'un hémiacétal du type XIII b se montre très difficile.

Parallèlement à l'étude de la monocétone XIII a ($R = H$), nous nous sommes également préoccupés de la structure du dérivé phényle correspondant XIII a ($R = C_6H_5$) décrit comme un composé incolore, soluble dans la soude aqueuse à chaud et susceptible de donner un diacétate mais pas d'oxime (6). L'examen des spectres UV et IR de ce dérivé phényle montre qu'il ne se trouve pas non plus sous une forme hémiacétalique XIII b ($R = C_6H_5$) mais pour une raison différente. Son spectre UV (fig. 2) est en effet très voisin de celui du phényl-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène (7,8), ce qui indique qu'il doit posséder la structure énolique XIII c. Ceci est confirmé, à l'état solide, par l'absence de la bande du carbonyle dans le spectre IR (fig. 3).

L'introduction d'un phényle en position 5 de la monocétone hydroxylée XIII a ($R = H$) a donc un effet déterminant sur la stabilité de la forme énolique, vraisemblablement par suite de la conjugaison supplémentaire qu'apporte le troisième noyau benzénique à la double liaison.

III. — Essais d'obtention de dérivés tropoloniques à partir de la méthoxy-1 et de l'acétoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-4,5, VII ($R = CH_3$ et $COCH_3$).

Pour en revenir au but initial de ce travail, nous n'avons pas manqué de soumettre les composés dicétoniques VII ($R = CH_3$ et $R = COCH_3$) à des essais d'estérification en vue d'obtenir des esters de la forme tropolonique VI c. Dans les conditions utilisées (reflux pendant une heure dans le mélange anhydride acétique-pyridine), nous n'avons observé aucune transformation de ces dérivés, ce qui corroborait la conclusion des études précédentes (voir chapitres I et II), à savoir l'impossibilité d'accéder à une structure tropolonique à partir des α -dicétones de la série du dibenzo [α , d] cycloheptadiène.

IV. Réarrangement benzilique de la méthoxy-1 dibenzo-2,3-6,7cycloheptadiénedione-4,5, VII ($R = CH_3$).

On a vu (paragraphe I) que l'action des alcalis sur le produit hydroxylé VI et les dérivés dicétoniques VII ($R = CH_3$ et $COCH_3$) conduisait à l'anthrone après acidification de la solution alcaline. Comme on l'a indiqué précédemment pour VI, l'obtention de ce composé pouvait s'expliquer par une décomposition de l'acide dihydroanthracénique III résultant du réarrangement benzilique de la forme α -dicétonique. Dans le cas de l'acétate VII ($R = COCH_3$) le même processus accompagné d'une saponification de la fonction ester justifiait un résultat identique.

Toutefois, dans le cas de la dicétone méthoxylée VII ($R = CH_3$), cette explication ne semblait pas entièrement satisfaisante, étant donnée la résistance habituelle du groupement méthoxy à l'hydrolyse alcaline. Ceci nous a amenés à étudier d'une manière particulière l'action des alcalis sur ce composé.

Ainsi qu'on pouvait l'observer, il existait une différence très nette entre le comportement de la dicétone méthoxylée vis-à-vis des alcalis et celui des deux autres composés VI et VII ($R = COCH_3$). Alors que ceux-ci donnaient rapidement par chauffage avec la potasse hydroalcoolique une solution jaune à fluorescence jaune-verte caractéristique du sel

d'anthranol, le dérivé méthylé VII ($R = CH_3$), au contraire, conduisait à une solution parfaitement incolore; l'acidification de cette solution aboutissait à l'anthranol puis, selon la tautomérie classique, à l'anthrone. L'anthranol provenait donc d'une réaction secondaire se produisant au moment de l'acidification.

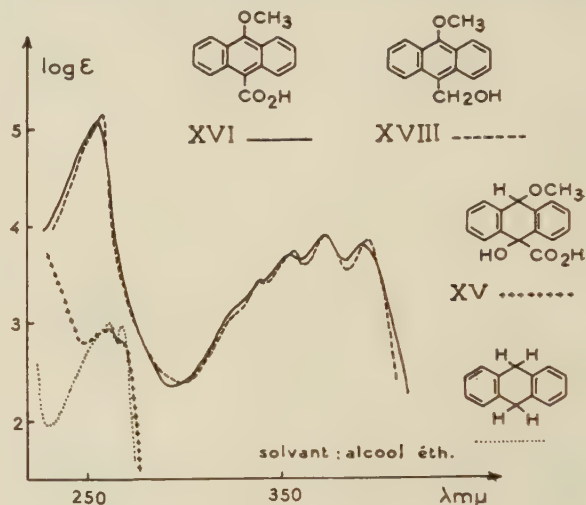
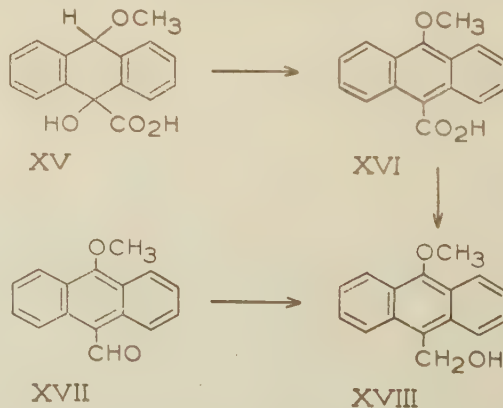


Fig. 4.

XV, $\lambda_{\max}$ mμ (log ε): 261 (2,96), ~ 267 (2,82).
XVI, $\lambda_{\max}$ mμ (log ε): 256 (5,14), 340 (3,45), 355 (3,75), 373 (3,92), 392 (3,84).
XVIII, $\lambda_{\max}$ mμ (log ε): 258 (5,19), 339 (3,41), 356 (3,74), 374 (3,93), 395 (3,87).

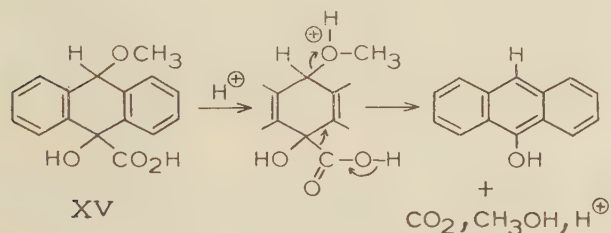
C'est effectivement ce qui a été constaté, car, si on acidifie avec précaution (pH voisin de 4) la solution alcaline de réarrangement de l'éther VII ($R = CH_3$), on isole, avec un rendement de 80 %, un composé incolore dont les propriétés s'accordent avec celles d'un acide de structure XV. En dehors des preuves analytiques (analyse centésimale et dosage des H mobiles), la structure de cet acide se trouvait confirmée par son spectre d'absorption (fig. 4) caractéristique d'un dérivé dihydroanthracénique. L'acide XV était facilement soluble dans CO_2HNa et réagissait avec CH_3N_2 pour donner un ester méthylique. Il présentait une stabilité beaucoup plus grande que l'acide hydroxy-9 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-9 (voir chapitre I) provenant du réarrangement benzilique de la dione I. En particulier, on pouvait le recrystalliser dans les solvants (le benzène par exemple) sans décomposition.



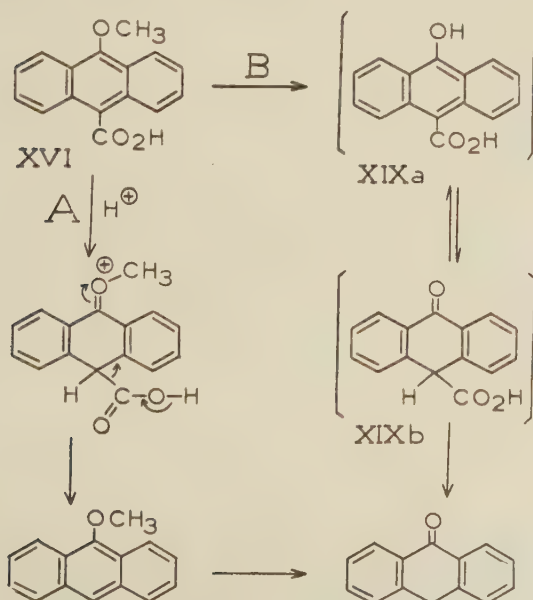
Comme on pouvait s'y attendre, les acides forts, même dilués et à froid, le transformaient rapidement en anthrone. Néanmoins, sa déshydratation en acide méthoxy-9 anthra-

cène carboxylique-10, XVI, a pu être effectuée avec des rendements quantitatifs, par chauffage dans la potasse isobutylique. L'acide XVI se présentait sous forme d'un composé fluorescent à la lumière ultraviolette et facilement soluble dans CO_2HNa . Son spectre UV (fig. 4) présentait l'allure caractéristique de ceux des dérivés anthracéniques. En outre, sa constitution a pu être établie par réduction en méthoxy-9 hydroxyméthyl-10 anthracène, XVIII. Cette réduction s'effectuait au mieux par action de LiAlH_4 sur l'ester méthylique obtenu par traitement de l'acide XVI avec CH_3N_2 . L'alcool anthracénique ainsi formé, XVIII (spectre UV, fig. 4), était inconnu mais sa structure se trouvait démontrée par le fait qu'on pouvait l'obtenir à partir du méthoxy-9 anthraldéhyde-10, XVII, déjà décrit (9), en appliquant la même méthode de réduction.

Sous l'action des acides forts, l'acide méthoxy-9 anthracène carboxylique-10, XVI, subissait une dégradation qui, comme celle de l'acide XV, aboutissait à l'anthrone. Cependant, cette décomposition nécessitait des conditions beaucoup plus énergiques que celles requises pour la décomposition de l'acide dihydroanthracénique XV; l'anthrone n'apparaissant dans le cas de XVI qu'après un reflux de quelques minutes dans le mélange acide acétique-HCl. Dans ces conditions, il semble peu probable que la décomposition de l'acide XV s'effectue par l'intermédiaire de l'acide anthracénique XVI. On peut penser que la formation d'anthranol à partir de XV est le résultat d'un processus aboutissant au départ simultané de CO_2 et CH_3OH et déclenché par la fixation d'un proton sur le méthoxyle :



En ce qui concerne la décomposition par les acides de l'acide méthoxy-9 anthracène carboxylique-10, XVI, deux mécanismes sont concevables suivant que la décarboxylation suit ou précède l'hydrolyse du méthoxyle. Dans le



premier cas (voie A), l'anthrone résulterait d'une attaque électrophile sur l'acide, semblable à celle généralement

admise pour la décarboxylation de certains acides benzoïques, suivie de l'hydrolyse du méthoxyanthracène formé.

Dans le second cas (voie B), l'hydrolyse précédant la décarboxylation, il se formerait un acide hydroxylé, XIX a, susceptible d'exister sous la forme tautomère XIX b dont l'analogie de structure avec celle des acides β -cétoniques expliquerait l'instabilité.

Il n'est pas possible de préciser le chemin suivi par la dégradation car nous avons constaté que le méthoxy-9 anthracène, intermédiaire de A, s'hydrolysait dans les conditions de la réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Hémiacétalisation transannulaire de l'hydroxydicétone VI a.

A. Bromo-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, V.

On porte au reflux pendant 1 h 30 une solution de 1 g de dione I dissous dans 40 cm^3 de sulfure de carbone, avec une quantité de brome excédant de 10 % la théorie. Pendant toute la durée du chauffage, la solution est irradiée par la lumière solaire ou par les rayons d'une lampe UV. Le dérivé bromé cristallise au cours de la réaction. Le solvant est chassé en partie, les cristaux sont essorés puis lavés avec un peu de benzène. Rdt = 90-95 %.

Aiguilles jaune citron, $F_{\text{inst}} = 215^\circ$ (benzène anhydre).

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, Calc. % : C 59,82 H 3,01 Br 26,53
Tr. : 60,10 3,20 26,78.

B. Époxy-1,5 hydroxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènone-4, VI b

On dissout 0,5 g du dérivé bromé V dans 25 cm^3 d'acétone. Cette solution est diluée avec 4 cm^3 d'eau avant d'ajouter 1 g d'oxyde d'argent fraîchement préparé et lavé à l'eau jusqu'à neutralité. On agite le mélange pendant 1 h 30 dans un flacon contenant des billes en verre. En fin de réaction, la solution incolore est filtrée puis concentrée sous pression réduite jusqu'à un volume de 7 à 8 cm^3 environ : le dérivé hydroxylé cristallise. Rdt = 95 %.

Courts bâtonnets incolores, $F_{\text{inst}} = 168-169^\circ$ (benzène) qui subliment facilement à 150° sous 0,1 mm de mercure. Halochromie rouge orangé, devenant progressivement rouge, dans SO_4H_2 concentré.

Spectre UV (Éther) : λ_{max} m μ (log ϵ), 221 (4,43), 260, (3,71), 297 (2,95), 355 (2,18).

Spectre IR (suspension dans le nujol) : OH à 3 560 cm^{-1} et 3 480 cm^{-1} , CO à 1 690 cm^{-1} .

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$, Calc. % : C 75,62 H 4,23 H_{mob} 0,42
Tr. : 75,59 4,46 0,44.

Par chauffage à sec à 205° et en présence de SeO_2 , le dérivé hydroxylé VI b est oxydé en dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrioxone-1,4,5, IV (1).

Action des alcalis : le composé VI b est soluble, à froid, dans la soude aqueuse diluée en donnant une solution faiblement jaune qui régénère le produit de départ par acidification. Le chauffage de cette solution alcaline provoque, par contre, l'apparition de la coloration jaune du sel de sodium de l'anthranol. Après 15 mn à $80-85^\circ$, il reste un insoluble qui est constitué par de l'anthraquinone ($\sim 10\%$) tandis que par acidification et cristallisation du précipité obtenu on isole l'anthrone, $F_{\text{inst}} = 160^\circ$ environ, sans dépression en mélange avec un échantillon authentique (Rdt = 70 à 75 %).

Action de l'o-phénylènediamine : Quinoxaline de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5.

On laisse reposer, à froid, pendant 24 h, une solution acétique (3 cm^3 environ) contenant 0,1 g de dérivé hydroxylé VI b et 0,075 g d'o-phénylènediamine. Les cristaux incolores obtenus sont séparés et lavés avec un peu d'éther. Rendement quantitatif. $F_{\text{inst}} = 250-251^\circ$ après plusieurs recristallisations dans le toluène.

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{ON}_2$,

Calc. % : C 81,27 H 4,55 N 9,03 H_{mob} 0,32
Tr. : 81,28 4,44 9,20 0,32.

C. Dérivés de la forme hémiacétalique VI b.

1° *Acétate*, VIII (R = COCH₃). — On chauffe à 110° pendant 2 h, 0,2 g de produit hydroxylé VI b dissous dans 1,5 cm³ d'anhydride acétique avec 0,1 g d'acétate de sodium anhydre. Après refroidissement, la solution est hydrolysée par l'eau. Le résidu solide est filtré puis lavé successivement avec une solution de CO₂HNa, à l'eau et à l'alcool aqueux. Rdt = 95 %.

L'acétate peut se présenter sous deux formes allotropiques après cristallisation dans l'alcool : des cristaux massifs incolores, F_{inst} = 134-135°, ou des aiguilles microscopiques, F_{inst} = 139-140°. Le mélange des deux formes n'abaisse pas le point de fusion.

Spectre UV (alcool), λ_{max} mμ. (log ε) : 222 (4,38) 260 (3,80), 300 (2,94) ; (partie visible non examinée).

Analyse C₁₇H₁₂O₄, Calc. % : C 72,85 H 4,32 H_{mob} 0
Tr. : 72,50 4,34 0.

Cet ester est facilement hydrolysé, à froid, par dissolution dans la potasse alcoolique M. Traité par l'o-phénylènediamine en milieu acétique, à froid, il donne partiellement la quinoxaline de VI a (Rdt = 25 % env.) à côté de l'acétate de départ.

2° *Éther méthylique*, VIII (R = CH₃). — On porte au reflux, pendant 3 h, 0,1 g de produit hydroxylé VI b dissous dans 5 cm³ de méthanol contenant 10 % d'HCl sec. Après refroidissement, la solution est versée dans l'eau qu'on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution de soude diluée pour éliminer le produit hydroxylé qui n'aurait pas réagi, puis à l'eau. La distillation de l'éther fournit une huile incolore qui cristallise par addition du mélange benzène-cyclohexane. Cristaux incolores, F_{inst} = 107° (cyclohexane ou méthanol à 20 % d'eau).

Analyse C₁₆H₁₂O₃, Calc. % : C 76,18 H 4,80
Tr. : 76,23 5,00.

Cet éther n'est pas hydrolysé par chauffage dans la potasse méthylique ou l'acide acétique contenant de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit hydroxylé ne peut être régénéré que par ébullition dans BrH concentré (5 mn environ).

Pas de réaction avec l'o-phénylènediamine en milieu acétique.

D. Dérivés de la forme dicétonique VI a.

1° *Acétoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5*, VII. (R = COCH₃). — On porte au reflux, en agitant continuellement, une suspension dans le benzène anhydre (7 à 8 cm³) de 0,25 g de dérivé bromé V et 0,35 g d'acétate d'argent. La réaction est rapide, et, après 5 mn environ, on sépare les sels d'argent de la solution benzénique jaune. La distillation du solvant fournit une huile jaune qui cristallise facilement par grattage. F_{inst} = 152-154° (brut). Rendement quantitatif.

Cristaux jaune pâle (alcool) F_{inst} = 157-158°.

Spectre UV (éther) : λ_{max} mμ. (log ε) 245 (3,83), 265 (3,93), 425 (1,68).

Analyse C₁₇H₁₂O₄, Calc. % : C 72,85 H 4,32
Tr. : 73,01 4,45.

Par dissolution, à froid, dans la potasse méthylique normale, suivie d'acidification, l'acétate VII (R = COCH₃) donne le produit hydroxylé VI b ; à chaud, il se forme de l'anthrone.

Avec l'o-phénylènediamine, on obtient une quinoxaline : On dissout 0,1 g d'acétate dans 1,5 cm³ d'acide acétique tiède, puis on ajoute 0,070 g d'o-phénylènediamine. Il se produit presque immédiatement un précipité cristallin blanc que l'on sépare après un repos d'une heure environ. Rdt ~ quantitatif.

Bâtonnets incolores, F_{inst} = 238° (toluène ou acide acétique), solubles dans HCl concentré en donnant une solution jaune.

Analyse C₂₃H₁₆O₂N₂, Calc. % : N 7,95 Tr. % : 7,92.

L'ébullition dans la potasse méthylique M pendant 15 mn sapo- nifie le groupement acétoxy et conduit à la quinoxaline de l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5 (F_{inst} = 250° sans dépression en mélange avec un échantillon authentique. Rdt = 95 %).

2° *Méthoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5* VII. (R = CH₃). — Ce composé est préparé par chauffage du dérivé bromé V dans le méthanol ou mieux par traitement à froid avec de la potasse méthylique : à 30 cm³ de KOH méthylique M/2, refroidis par un bain de glace, on ajoute 1 g de dérivé bromé finement pulvérisé. Par agitation, le dérivé bromé passe en

solution tandis que le produit méthoxylé cristallise sous forme de cristaux également jaunes. Après une dizaine de minutes, on parfait la séparation par addition de 1/2 volume d'eau. Les cristaux sont essorés puis lavés à l'eau et à l'alcool. Rdt = 90 %, F_{inst} = 190-191° (brut).

À l'état pur, le composé VII (R = CH₃) se présente sous forme de cristaux massifs jaunes, F_{inst} = 192° (benzène), peu solubles dans l'alcool, sublimables sous pression réduite.

SO₄H₂ concentré donne une halochromie rouge.

Analyse C₁₆H₁₂O₃, Calc. % : C 76,18 H 4,80 H_{mob} 0
Tr. : 76,10 4,79 0.

Le dérivé méthoxylé VII (R = CH₃) est insoluble dans la soude aqueuse diluée, mais il donne, par chauffage avec la potasse méthylique M ou le méthylate de K, une coloration rouge cerise qui s'atténue au refroidissement. Après acidification, on retrouve le produit de départ inchangé.

Par ébullition dans BrH conc., on obtient le produit hydroxylé VI b.

Quinoxaline. — On opère selon la technique habituelle. Après une nuit de repos, la quinoxaline est séparée puis recristallisée dans l'acide acétique (rendement quantitatif).

Bâtonnets microscopiques incolores, F_{inst} = 187-188° avec resolidification, fusion totale à 196-197°.

Analyse C₂₃H₁₆ON₂,

Calc. % : C 81,46 H 4,97 N 8,64 H_{mob} 0
Tr. : 81,23 4,81 8,70 0.

3° *Éthoxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5*, VII. (R = C₂H₅). — La technique est identique à celle décrite pour le produit méthoxylé ; le dérivé bromé étant dissous cette fois dans la potasse éthylique M (Rdt = 60 % sur 0,1 g).

Cristaux jaunes, F_{inst} = 144° avec resolidification puis 146-147° (éthanol), solubles dans le benzène, sublimables sous pression réduite.

Analyse C₁₇H₁₄O₃, Calc. % : C 76,67 H 5,30
Tr. : 76,63 5,52.

II. — Structure de la monocétone hydroxylée XIII a (R=H) et du dérivé phényle correspondant XIII a (R=C₆H₅).

Hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4, XIII a, (R = H). — On dissout 0,2 g de dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-1,4 [préparée selon (5)] pulvérisée dans 8 cm³ d'ammoniaque concentrée, auxquels on a ajouté 1 cm³ d'eau et 1 cm³ d'alcool. La solution rouge obtenue est ensuite chauffée vers 70-80° avec 0,8 g de Zn en poudre jusqu'à décoloration totale (1/4 h environ). Après dilution par l'eau, la solution et le précipité sont extraits à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, séchée puis distillée. On obtient 0,16 g de cétone hydroxylée qui se présente sous forme de cristaux massifs incolores, F_{inst} = 152-153°, après recristallisation dans le benzène.

Analyse C₁₅H₁₂O₂, Calc. % : C 80,33 H 5,39 H_{mob} 0,90
Tr. : 80,44 5,59 0,90.

Dihydroxy-1,4 phényl-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptatriène, XIII c (R = C₆H₅). — On a employé pour sa préparation la technique décrite par Cook (6) et qui consiste à réduire la phényl-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-1,4 XIV (R = C₆H₅) par le Zn dans NH₄OH.

On a obtenu des cristaux massifs incolores (toluène), F_{inst} = 202-204° [F d'après (6) : 186-188°].

III. — Essai d'obtention d'un dérivé tropolonique à partir des dicétones VII.

On chauffe au reflux 0,1 g de dicétoxy méthoxylée VII (R = CH₃) ou d'acétate VII (R = COCH₃) dans le mélange pyridine (1 cm³), anhydride acétique (0,3 cm³) + trace de SO₄H₂ concentré. Après 1 h de chauffage, on hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué. Dans les deux cas, les dicétones de départ ont été retrouvées inchangées.

IV. — Réarrangement benzilique de la méthoxy-1 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénedione-4,5, VII (R = CH₃).

Le chauffage dans a potasse hydroalcoolique de ce dérivé conduit au sel de Na de l'acide dihydroanthracénique XV que l'on isole à l'état libre par acidification à pH voisin de 4. L'acide XV est déshydraté en acide anthracénique XVI par reflux dans la potasse isobutylique M.

A. Acide méthoxy-9 hydroxy-10 dihydro-9,10 anthracène carboxylique-10, XV.

On dissout à chaud, 0,5 g de dicétone méthoxylée VII (R = CH₃) dans 12 cm³ de KOH méthylique préalablement bouillie. A la solution rouge obtenue, on ajoute alors lentement 3 cm³ d'eau distillée, en maintenant la température au voisinage de 80°. Après 1/4 h la solution décolorée est versée dans l'eau glacée qu'on lave ensuite avec de l'éther pour éliminer les traces d'anthraquinone. La solution alcaline est alors amenée à pH 4 avec de l'acide phosphorique dilué, ce qui ne produit qu'un trouble peu important. On extrait rapidement trois fois à l'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau glacée puis séchée avant d'être distillée. Les cristaux obtenus sont lavés au benzène. $F_{\text{inst}} = 185-190^\circ$ (brut). Rdt = 80 %.

L'acide XV peut être purifié par dissolution dans le dioxanne vers 50° puis addition de 2 volumes de benzène. On obtient des cristaux incolores, $F_{\text{inst}} = 190^\circ$ environ avec décomposition (bouillonnement), très solubles dans l'alcool, insolubles à froid dans le benzène.

Analyse C₁₆H₁₄O₄, Calc. % : C 71,10 H 5,22 H_{mob} 0,74
Tr. : 71,11 5,25 0,74.

Par dissolution dans CO₂HNa aqueux, l'acide XV donne une solution incolore non fluorescente. Sous l'action des acides (mélange à volumes égaux de méthanol et d'HCl N/10), on obtient, après quelques minutes, des aiguilles jaune orangé d'anthranol ($F_{\text{inst}} = 120^\circ$ environ) qui se transforment lentement en anthrone ($F_{\text{inst}} = 160^\circ$ env.).

Ester méthylique de l'acide XV. — Cet ester a été préparé par addition d'une solution étherée de CH₃N₂ en excès à une solution de l'acide XV dans l'éther. L'évaporation du solvant donne une huile qui cristallise facilement. Rendement quantitatif.

L'ester se présente sous deux formes allotropiques : des bâtonnets incolores, $F_{\text{inst}} = 110^\circ$ (mélange éther-éther de pétrole), avec resolidification, puis, $F_{\text{inst}} = 120-121^\circ$. La forme à haut point de fusion est obtenue directement par recristallisation dans le méthanol (Tablettes hexagonales).

Analyse C₁₇H₁₆O₄, Calc. % : C 71,82 H 5,67 H_{mob} 0,36
Tr. : 71,71 5,82 0,38.

B. Acide méthoxy-9 anthracénecarboxylique-10, XVI.

On porte au reflux 0,25 g d'acide XV dissous dans 5 cm³ de potasse isobutylique M. Après 15 mn, la solution orangée est versée dans l'eau. La solution alcaline est lavée deux fois à l'éther avant d'être acidifiée. Le précipité obtenu est essoré et lavé à l'eau. Rendement quantitatif en produit pur.

Aiguilles faiblement jaunes, $F_{\text{inst}} = 219-221^\circ$ (toluène) avec fluorescence bleue en lumière UV. Les cristaux présentent le phénomène de thermochromie : ils jaunissent par chauffage au delà de 100° et redeviennent crèmes par refroidissement. Il sont légèrement solubles dans l'alcool et très peu solubles dans le benzène.

Analyse C₁₆H₁₂O₃, Calc. % : C 76,18 H 4,80
Tr. : 76,22 4,92.

L'acide XVI se dissout dans CO₂HNa en donnant une solution jaune à fluorescence violette. Il n'est pas altéré par dissolution

à froid, dans le mélange ac. acétique + HCl conc., mais se transforme en anthrone par chauffage vers 100° dans le même réactif.

Ester méthylique de l'acide XVI. — On l'obtient par action d'une solution étherée de CH₃N₂ sur l'acide XVI. Rendement quantitatif; cristaux massifs légèrement jaunes très fluorescents, $F_{\text{inst}} = 117^\circ$ sans décomposition.

Analyse C₁₇H₁₄O₃, Calc. % : C 76,67 H 5,30
Tr. : 76,44 5,43.

C. Méthoxy-9 hydroxyméthyl-10 anthracène, XVIII.

a) Réduction du méthoxy-9 anthraldéhyde-10, XVII.

On agite, jusqu'à dissolution (5 mn environ), 1 g de méthoxy-anthraldéhyde [préparé suivant la technique de KROLLPFEIFFER (9)] en suspension dans 125 cm³ d'éther anhydre avec 0,25 g de LiAlH₄. La solution étherée jaune pâle et fluorescente est ensuite hydrolysée, avec précaution, d'abord avec de l'éther humide, puis avec HCl N/10. L'évaporation du solvant fournit des cristaux jaunes, $F_{\text{inst}} = 146-147^\circ$, après lavages au mélange benzène-cyclohexane. Rdt = 95 %.

b) Réduction de l'ester méthylique de l'acide XVI.

On opère comme précédemment, mais avec une quantité d'hydrure égale en poids à celle de l'ester. Trois heures après le début de la réaction, on hydrolyse. Le produit obtenu est identique à celui préparé par la méthode précédente (pas de dépression en mélange).

L'alcool XVIII se présente sous forme de cristaux jaune pâle, $F_{\text{inst}} = 149-151^\circ$ (benzène) solubles dans l'alcool. SO₄H₂ concentré donne une halochromie verdâtre.

Analyse C₁₆H₁₄O₂, Calc. % : C 80,64 H 5,92 H_{mob} 0,42
Tr. : 80,40 6,10 0,44.

p-nitrobenzoate. — On laisse reposer à froid, pendant 1/2 h, une solution dans le benzène anhydre (3 cm³) de 0,2 g d'alcool XVIII, 0,16 g de chlorure de *p*-nitrobenzoyle pur et 0,5 cm³ de pyridine. Après hydrolyse et extraction à l'éther, le solution organique est lavée successivement à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau et avec une solution aqueuse de CO₃Na₂, puis de nouveau à l'eau. La distillation de l'éther fournit une huile jaune qui cristallise par addition d'alcool. Rdt = 90 %.

Aiguilles jaune d'or d'aspect laineux, $F_{\text{inst}} = 158-159^\circ$ (alcool).

Analyse C₂₃H₁₇O₅N, Calc. % : C 71,31 H 4,42 N 3,62
Tr. : 71,38 4,60 3,80.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1287.
- (2) C. D. HURD et W. H. SAUNDERS, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 5324. — voir également H. GILMAN, *Org. Chem.* (J. Wiley and Sons, New-York 1953), vol. III, p. 93 et E. EARL ROYALS, *Advanced org. chem.* (Prentice-Hall, New-York 1954), p. 633.
- (3) K. V. AUWERS, *Ber.*, 1914, **47**, 3292.
- (4) A. C. COPE et S. W. FENTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 1668.
- (5) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1096.
- (6) J. W. COOK, *J. chem. Soc.*, 1928, 54.
- (7) J. COLONGE, J. SIBEUD et P. BOISDÉ, *Bull. Soc. chim.*, 1953, 767.
- (8) J. RIGAUDY et P. TARDIEU, *C.R. Acad. Sci.* 1957, **244**, 2939.
- (9) F. KROLLPFEIFFER, *Ann.*, 1928, **462**, 63.

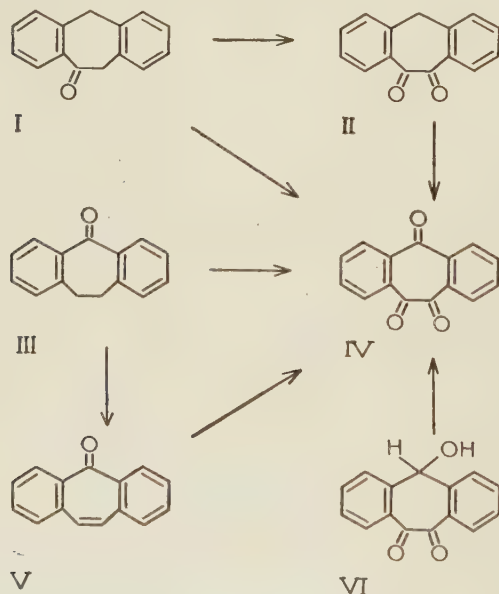
CHAPITRE IV

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5 (*).

Nous avons indiqué dans un travail antérieur (1) que la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, II, pouvait être préparée par oxydation de la monocétone correspondante, I, par SeO_2 dans l'acide acétique à 110° . Au cours des essais de préparation, nous avons constaté qu'à température plus élevée, la dicétone II peut à son tour se trouver oxydée par le même réactif en tricétone IV; la différence des conditions d'oxydation des deux méthylènes de la monocétone I trouvant son explication dans l'inégalité de leurs activations.

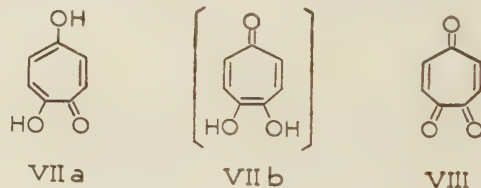
Comme complément à notre précédente étude de l'influence de l'annellation sur les propriétés tropoloniques, il n'était pas sans intérêt d'examiner le comportement de la tricétone IV qui est le dérivé dibenzo de la « tropoloquinone » VIII, composé qu'il n'a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent (2, 3).

Pour accéder à la tricétone IV on peut partir de la dicétone II, mais il est plus avantageux d'effectuer la réaction directement sur la monocétone I sans isoler intermédiairement la dicétone. Dans les deux cas, l'opération requiert des conditions assez rudes car l'oxydation n'a lieu qu'à partir de $205\text{--}210^\circ$ et sans solvant: les rendements obtenus sont malgré tout satisfaisants (60 % environ).



(*) Ce composé a été décrit brièvement dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1953, **236**, 1287-1289.

Il est également possible d'obtenir avec un bon rendement la tricétone IV par oxydation sélénieuse, dans les mêmes conditions, du terme intermédiaire d'oxydation précédemment étudié, l'hydroxy-1 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, VI, qui est la forme tautomère stable de l'hydroxydibenzotropolone, XII, (4). Cette dernière voie d'accès a surtout l'intérêt de marquer la différence entre la série dibenzotropolonique et la série tropolonique simple. Dans cette dernière, le composé stable est celui qui correspond à XII, c'est-à-dire l'hydroxy-5 tropolone, VIIa, et, son oxydation en tropoloquinone VIII nécessiterait, d'après (2), des conditions énergiques qui provoquent l'ouverture du cycle.



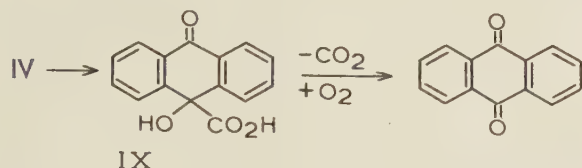
Par la suite, la tricétone IV a également pu être préparée par une oxydation analogue de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-1, III, antérieurement décrite par deux groupes d'auteurs indépendants (5 et 6) et isomère de la monocétone I. Dans ce cas, l'action de SeO_2 donnait, à côté de la tricétone attendue, un second composé qui a été identifié à la dibenzo-2,3-6,7 tropone-1, V, obtenue par TREIBS et KLINKHAMMER (6) par débromhydratation de la bromo-4 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-1. La séparation des deux produits a été effectuée facilement en prenant avantage de leur différence de solubilité dans le benzène. La proportion de chacun d'eux dans le mélange varie suivant la quantité de SeO_2 utilisée, le temps de chauffage, et surtout la température; une faible variation de ce dernier facteur entraînant la formation prépondérante de l'un ou de l'autre des composés. Ainsi, entre 205° et 210° , c'est la dibenzotropolone V qui prédomine (Rdt = 55 %), tandis qu'à 225° , c'est la tricétone IV que l'on obtient en majorité (Rdt = 40 %). Au delà de cette température on ne peut éviter la formation de quantités importantes d'anthraquinone et de résines.

La dibenzotropolone V constituait bien, comme on l'a vérifié, le terme intermédiaire de l'oxydation en tricétone, car, traitée par SeO_2 à 225° , elle conduisait à IV.

Malgré l'obtention d'un mélange, l'oxydation sélénieuse de la monocétone III constitue la méthode la plus intéressante pour préparer la tricétone car la monocétone III est plus facilement accessible que son isomère I.

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5, IV, se présente sous l'aspect d'un composé jaune clair. Comme la dicétone II, elle donne facilement une quinoxaline avec l'o-phénylènediamine. Avec les alcalis aqueux, où elle se

dissout à froid sans altération, elle subit par léger chauffage le réarrangement benzilique. On voit alors apparaître très rapidement la coloration rouge du sel d'anthrahydroquinone qui s'oxyde à l'air en anthraquinone. L'acide de type benzilique intermédiaire IX n'a pu être isolé; il se décarboxyle probablement dès sa formation.



Avec l'hydroxylamine, on peut obtenir, suivant les conditions opératoires, une monoxime ou une dioxime, mais pas de trioxime malgré un chauffage prolongé avec un excès de réactif. Il est probable que c'est le carbonyle situé en position 1 qui ne réagit pas, conformément à ce qui a été observé par divers auteurs (5, 6) dans le cas de la monocétone III. La tricétone IV se signale encore par un spectre d'absorption caractéristique et par une grande facilité d'hydratation et de réduction. Nous allons examiner successivement ces divers aspects de son comportement :

1° Spectre d'absorption.

Par rapport à la dione II, on observe chez la trione IV une légère diminution de la coloration jaune qui se manifeste dans son spectre d'absorption (fig. 1) par la disparition de la bande caractéristique du groupement α dicétonique située vers 435 m μ chez la dicétone II en solution dans l'éther.

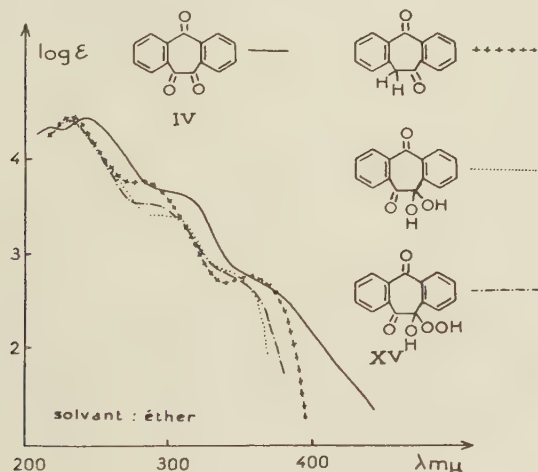


Fig. 1.

IV, $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 217 (4,33), 243 (4,42), $\sim$ 300 (3,65), $\sim$ 370 (2,68).

Hydrate de IV, $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 228 (4,40), $\sim$ 290 (3,42), $\sim$ 340 (2,84).

XV, $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) : 229 (4,43), 285 (3,55), 340 (2,75).

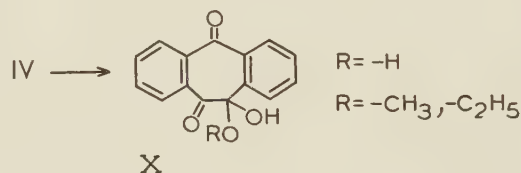
Selon N. J. LEONARD et P. M. MADER (7), la position de la bande d'absorption caractéristique des dicétones α serait liée à l'angle formé par les deux carbonyles; cette bande subissant un effet hypsochrome d'autant plus important que l'angle s'écarte de 0° (position « *cis* ») ou de 180° (position « *trans* »). D'après cette hypothèse, le groupement α dicétonique de la tricétone ne serait pas plan contrairement à celui de la dicétone II (8). Ce fait résulterait probablement de l'augmentation des tensions internes qui accompagne l'introduction d'un troisième carbonyle sur la dicétone et que l'on constate avec les modèles atomiques de STUART quand on maintient les trois carbonyles dans le plan des noyaux benzéniques. La planéité de la

molécule serait alors détruite de préférence entre les deux carbonyles contigus plutôt qu'entre les carbonyles et les noyaux benzéniques, étant donnée la faible énergie de résonance du groupement α dicétonique comparée à celle du reste benzoyle. Cette hypothèse paraît confirmée par la similitude des spectres de la tricétone et de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-1,4 (fig. 1) (voir (10) et chapitre suivant).

2° Hydratation et Hémicétalisation.

Contrairement à la dicétone II, qui a une tendance peu marquée à fixer les éléments de l'eau, la tricétone IV, au contraire, se trouve normalement sous forme d'un monohydrate incolore, X (R = H), stable à la température ordinaire. Cet hydrate se décompose lentement vers 110-120° et instantanément à la fusion (160° env.) en régénérant la tricétone jaune, laquelle se réhydrate rapidement à l'air humide.

Les alcools (CH₃OH, C₂H₅OH) s'additionnent également très facilement sur l'un des carbonyles contigus, pour donner les hémicétals correspondants X (R = CH₃ ou C₂H₅). La structure assignée à ces produits d'addition, et en particulier à l'hydrate, trouve une confirmation dans les spectres d'absorption ultraviolette (fig. 1) semblables, comme on pouvait s'y attendre, au spectre de la dione-1,4 et par voie de conséquence, peu différents de celui de la trione conformément à ce qui vient d'être dit.



3° Réduction en dihydroxy-4,5 dibenzo-2,3-6,7 tropone, XIII.

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5, IV, par sa formule, s'apparente simultanément aux ortho- et aux para-quinones. Cette analogie laissait prévoir une réduction très facile et, effectivement, on observe une transformation sous l'influence de nombreux agents réducteurs.

En particulier, par traitement avec l'hydrosulfite de Na et la soude, la tricétone IV donne immédiatement une forte coloration rouge cerise qui correspond très probablement au sel de Na de la forme réduite. Si l'on effectue la réduction avec l'hydrosulfite de Na seul, dans le mélange dioxanne-eau, on obtient alors le produit de réduction à l'état libre sous forme de cristaux orangés (Rdt = 92 %). Par ailleurs, l'hydrogénation catalytique de IV, en présence d'oxyde de platine, selon une méthode déjà employée pour réduire les dicétones α en benzoinés (9), conduit au même composé.

Le produit de réduction obtenu s'autoxyde très rapidement en solution, ce qui rend très difficile sa purification et par suite impossible l'obtention d'une analyse centésimale et d'un spectre ultraviolet utilisables. On décelait toutefois deux hydrogènes mobiles en appliquant la méthode de ZEREWITINOFF et il semblait établi, par ses modes de formation, que le produit résultait de la fixation de 2 atomes d'hydrogène sur la tricétone. Parmi les structures auxquelles une telle fixation peut aboutir, deux paraissaient éliminées a priori, la structure hydroxydicétonique VI, qui correspond à un composé différent déjà décrit (4) et la structure benzoinique XI, car le produit est coloré en orangé et se dissout immédiatement dans les solutions aqueuses de soude et même de carbonate.

Deux structures ène-diol restaient alors à considérer, XII et XIII, correspondant respectivement à l'hydroxy-5 dibenzotropolone et à la dihydroxy-4,5 dibenzo-2,3-6,7 tropone, l'une et l'autre compatibles avec la propriété du composé de fixer instantanément une molécule de brome en

redonnant la tricétone avec dégagement de HBr, et avec celle de donner un dibenzoate par traitement au mélange chlorure de benzoyle-pyridine.

Nos recherches précédentes ont montré que la double annellation avait pour résultat de rendre instable la structure tropolonique et de ce fait la structure XII paraissait fort improbable. Son élimination, et, par suite, l'établissement de la structure XIII pour le produit de réduction, nous paraît résulter de l'analogie des spectres d'absorption UV du dibenzoate obtenu et de la dibenzo-2,3-6,7 tropone (fig. 2). L'analogie est plus étroite encore lorsque l'on compare le spectre du dibenzoate à celui du benzoate de l'hydroxy-4 dibenzo-2,3-6,7 tropone qui sera décrit dans le chapitre suivant.

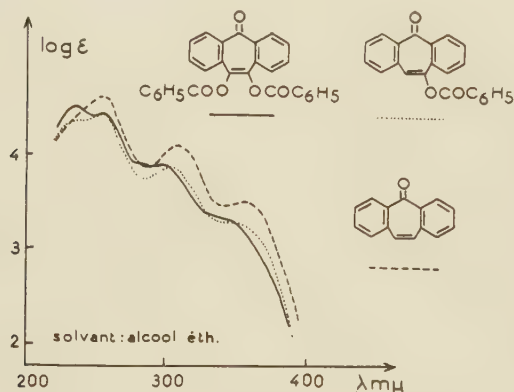
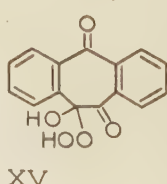
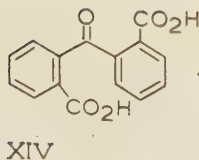
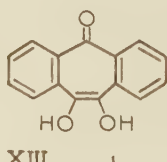
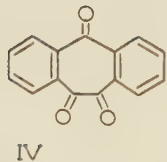
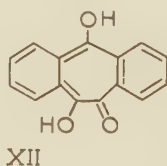
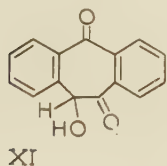


Fig. 2.

Dibenzoate de XIII, $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ): 234 (4,70), ~ 254 (4,65), 283 (4,13), 297 (4,12), 340 (3,56).

Pour les deux autres courbes, les valeurs de $\lambda_{\max}$ m μ (log ϵ) seront données dans le chapitre suivant.

Le chauffage sous vide de la forme réduite XIII, ne provoque pas d'isomérisation en forme benzoïque XI et ce comportement est à rapprocher de celui de l' α β dihydroxychalcone, $C_6H_5 - CO - COH = COH - C_6H_5$, qui existe uniquement sous la forme ène-diol (14). Dans la série de la tropolone, au contraire, la dihydroxy-4,5 tropone, VIIb est inconnue et tous les essais de préparation de ses dérivés ont jusqu'à présent échoué (2).



4° Autoxydation de la dihydroxy-4,5 dibenzo-2,3-6,7 tropone, XIII.

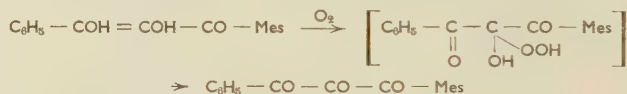
L'autoxydation de la forme réduite XIII qui nous avait gênés lors de l'identification, nous a paru mériter une étude un peu plus détaillée.

Les solutions de dihydroxy-4,5 dibenzotropone, XIII, se décolorent rapidement à l'air par suite de la formation d'un hydroperoxyde qui a pu être isolé en prenant certaines précautions. Dans l'éther par exemple, la décoloration est totale après 5 mn d'agitation et par élimination du solvant sous pression réduite, on obtient, avec 70 % de rendement, un composé incolore qui explose sur bloc à partir de 170°. A la température ordinaire, cet hydroperoxyde est relativement stable; on peut même le recrystalliser dans l'éther. Il libère rapidement l'iode d'une solution de IK acétique.

Sa structure, XV, a été établie par l'analogie de son spectre UV avec le spectre de l'hydrate de tricétone, X (R=H), (fig. 1), puis confirmée par les résultats analytiques (analyse centésimale et H mobile).

Par chauffage dans les solvants ou à sec, l'hydroperoxyde XV se décompose en donnant un mélange d'hydrate de tricétone X (R=H) et de dilactone de l'acide benzophénone dicarboxylique XIV, ce qui peut s'expliquer par l'intervention simultanée des deux modes de décomposition généralement observés pour les hydroperoxydes, à savoir l'élimination d'un atome d'oxygène sans modification du squelette carboné et la coupure (12).

L'obtention d'un hydroperoxyde de cétone par autoxydation n'a été, jusqu'à présent, que très rarement observée [de tels composés se préparent généralement par action de H_2O_2 sur les cétones (12, 13)]. Toutefois, la formation d'un hydroperoxyde du type XV avait déjà été postulée par BARNES et GREEN (14) dans l'autoxydation de l' α phényl β mésoitoyl acétylèneglycol en phényl mésoitoyl glyoxal, mais l'hydroperoxyde intermédiaire n'avait pas été isolé.



La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5, IV, présente donc une analogie étroite avec les tricétones acycliques arylées, en ce qui concerne sa réduction et l'oxydation de la forme réduite.

Bien que la « tropoloquinone » simple, VIII, demeure inconnue, on peut penser que sa réduction aboutirait à l'hydroxy-5 tropolone, VIIa, plutôt qu'à VIIb, et qu'elle se comporterait par suite comme une para-quinone. En série dibenzo, du fait de la destruction de la stabilité de la structure tropolonique, la trione correspondante IV, s'apparente à une ortho-quinone, telle que la phénanthrène quinone, plutôt qu'à une para-quinone, telle que l'antraquinone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

A. Dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5, IV.

Elle est obtenue par oxydation sélénieuse de l'une ou de l'autre des deux cétones isomères I et III.

1) Oxydation de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènone-4, I.

Dans un tube à essais en Pyrex à parois épaisses, on mélange intimement 1 g de monocétone I et 1,3 g de SeO_2 finement broyé. On chauffe progressivement au bain métallique à 120-140°; il se produit un abondant dégagement de vapeur d'eau indiquant que l'oxydation en dicétone est très rapide dans ces conditions. Lorsque le bouillonnement a cessé, on élève la température du bain à 205-210° et maintient 1 h à cette température. Il est bon d'agiter fréquemment le mélange à l'aide d'un agitateur en verre et d'opérer sous une hotte. Le résidu solide refroidi est repris à l'eau, broyé dans un mortier et extrait à l'éther. Après lavage au bicarbonate 5 % puis à l'eau, la solution étherée est séchée sur SO_4Na_2 .

et décolorée au noir végétal. En chassant l'éther, on obtient une huile qui cristallise facilement en présence de benzène en donnant des cristaux d'hydrate, $X (R=H)$, incolores ou légèrement jaunes. $F_{\text{inst}} = 160^\circ$ environ. Ces cristaux se décomposent par chauffage en tricétone IV (Rdt = 60 % environ).

2) *Oxydation de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénone-1*, III. — Cette cétone a été préparée selon la méthode décrite par C. COPE et S. W. FENTON (5) [voir aussi (6)]. Ces auteurs la décrivent comme un liquide, $E_b = 203-204^\circ$; nous avons pu l'obtenir à l'état solide et même la recristalliser dans l'alcool méthylique en refroidissant la solution dans la glace. Elle se présente en cristaux incolores, $F_{\text{inst}} = 34-35^\circ$.

a) *Oxydation en dibenzo-2,3,6,7 tropone-1*, V.

La technique est la même que celle précédemment décrite, mais on emploie 0,5 g de SeO_2 pour 1 g de cétone III; le chauffage étant maintenu 2 h entre 205 et 210°. La distillation de l'éther d'extraction fournit une huile que l'on dissout dans un peu de benzène pour séparer l'hydrate de tricétone formé (environ 20 à 25 %). La solution benzénique filtrée est amenée à sec; la dibenzotropone-1 cristallise par addition d'alcool (Rdt = 50-55 %). Aiguilles incolores $F_{\text{inst}} = 88-89^\circ$ [F d'après (6) = 89°].

b) *Oxydation en dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénetrione-1,4,5*, IV. — On utilise dans cette réaction 4,5 g de SeO_2 que l'on ajoute en plusieurs portions à 3 g de cétone III. Le chauffage par un bain métallique est maintenu 2 h à 230° . Le mélange doit être agité fréquemment avec un agitateur en verre. Le traitement ultérieur est identique à celui décrit pour l'oxydation de la monocétone I; la plus grande partie de l'antraquinone formée pouvant être séparée par suite de sa faible solubilité dans l'éther d'extraction. On obtient 1,5 g d'hydrate de tricétone (benzène) (Rdt = 40 %). La solution-mère benzénique amenée à sec fournit, par addition d'alcool au résidu huileux, une certaine quantité de dibenzotropone V (Rdt = 15 à 20 %).

L'hydrate de tricétone $X (R=H)$ se présente en cristaux massifs incolores, $F_{\text{inst}} = 160^\circ$ (décomp.), peu solubles dans le benzène.

Il donne un solvate avec le dioxanne, $F_{\text{inst}} = 155^\circ$, dont la composition correspond à 2 mol. d'hydrate pour 1 mol. de dioxanne.

Analyse $2C_{15}H_{10}O_4, C_4H_8O_2$, Calc. % : C 68,45 H 4,73
Tr. : 68,38 4,75.

Il donne avec l'éther un autre solvate qui fond vers 140° .

Par sublimation de l'hydrate $X (R=H)$ à 130° sous pression réduite, on obtient la tricétone IV pure sous forme d'aiguilles jaunes, $F_{\text{inst}} = 126^\circ$, qui s'hydratent rapidement à l'air humide ou dans les solvants non anhydres.

Analyse $C_{15}H_8O_3$, Calc. % : C 76,27 H 3,41
Tr. : 76,34 3,46.

La tricétone IV et son hydrate $X (R=H)$ sont solubles dans les alcalis dilués, à froid, en donnant une solution légèrement colorée en jaune qui par acidification redonne l'hydrate $X (R=H)$. A chaud, on obtient, par réarrangement benzilique, le sel d'antrahydroquinone puis, après oxydation par l'air, l'antraquinone.

Le reflux de IV dans IH concentré aboutit à l'antraquinone.

Dérivés de la dibenzo-2,3 -6,7 cycloheptadiénetrione-1,4,5, IV.

Quinoxaline. — Elle est obtenue par addition d'o-phénylène-diamine à une solution de tricétone IV ou d'hydrate $X (R=H)$ dans l'acide acétique. Aiguilles incolores feutrées, $F_{\text{inst}} = 256-257^\circ$ (ac. acétique), sublimes sous pression réduite.

Analyse $C_{21}H_{12}ON_2$, Calc. % : C 81,80 H 3,92 N 9,09
Tr. : 81,63 3,70 9,08.

Monoxime. — On maintient 2 h à $35-40^\circ$ une solution alcoolique (10 cm³) contenant 0,5 g de tricétone IV [ou 0,54 g d'hydrate $X (R=H)$] à laquelle on a ajouté 0,175 g de chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement dissous dans 2 cm³ d'eau avec 0,25 g d'acétate de sodium. En fin de réaction, on dilue à l'eau puis extrait 3 fois à l'éther. Le résidu de la distillation est cristallisé dans le benzène (Rdt = 70 %). Aiguilles légèrement jaunâtres, $F_{\text{inst}} = 195^\circ$ (décomp.), solubles dans les alcalis dilués. Fe^{2+} donne un complexe bleu-vert soluble dans le chloroforme.

Analyse $C_{15}H_8O_3N$, Calc. % : C 71,71 H 3,61 N 5,57
Tr. : 71,74 3,45 5,64.

Dioxime. — On porte au reflux pendant 2 h la solution suivante: trione IV 0,25 g, chlorhyd. d'hydroxylamine 0,175 g, alcool 3 cm³. Après refroidissement, on neutralise avec du bicarbonate de sodium sec puis on dilue avec 4 volumes d'eau. On essore et lave le précipité à l'alcool aqueux. Rdt = 65 %. Aiguilles feutrées incolores (dioxanne-benzène), $F_{\text{inst}} = 270^\circ$ (décomp.), solubles dans les alcalis.

Analyse $C_{15}H_{10}O_3N_2$, Calc. % : C 67,66 H 3,79 N 10,52
Tr. : 67,78 3,72 10,39.

Hémiacétal éthylique, $X (R=C_2H_5)$. — On l'obtient par dissolution de la trione IV (ou de l'hydrate) dans l'éthanol. Cristaux incolores (alcool), $F_{\text{inst}} = 160^\circ$ environ, avec décomposition en tricétone IV.

Analyse $C_{17}H_{14}O_4$, Calc. % : C 72,33 H 5,00
Tr. : 72,32 5,06.

B. Dihydroxy-4,5 dibenzo-2,3 -6,7 tropone, XIII.

Ce composé a été préparé par réduction de la tricétone IV ou de l'hydrate $X (R=H)$ selon deux méthodes différentes :

1) *Réduction par $S_2O_4Na_2$* : on dissout 0,4 g d'hydrate de tricétone $X (R=H)$ dans 10 cm³ de dioxanne que l'on dilue ensuite avec 10 cm³ d'eau. A cette solution, on ajoute rapidement, en agitant, 1 g d'hydrosulfite de sodium préalablement dissous dans 10 cm³ d'eau. La solution se colore rapidement en orangé tandis que l'ène-diols cristallise. On parfait la séparation par addition d'eau. Les cristaux sont essorés et lavés à l'eau préalablement bouillie. Rdt = 92 %.

2) *Hydrogénation catalytique*: on réduit sous agitation mécanique environ 20 mg d'oxyde de platine en suspension dans 5 cm³ d'acide acétique. On introduit ensuite 0,1 g d'hydrate de tricétone $X (R=H)$. En agitant le mélange, on note une absorption rapide d'hydrogène (10') jusqu'à ce que le volume absorbé corresponde à la fixation d'une molécule d'hydrogène sur la tricétone. La solution orangée est filtrée puis diluée avec de l'eau préalablement bouillie: l'ène-diols précipite.

La dihydroxy-4,5 dibenzotropone, XIII, se présente sous forme de courts bâtonnets orangés, $F_{\text{inst}} = 190^\circ$ environ, peu solubles dans le benzène et facilement altérables à l'air.

Analyse $C_{15}H_{10}O_3$, Calc. % : $H_{\text{mob.}}$ 0,84 Tr. % : 0,83.

Elle se dissout rapidement dans NaOH aq., plus lentement dans CO_3Na_2 , en donnant une solution rouge cerise qui se décolore par agitation à l'air puis se colore à nouveau en rouge par suite de la formation d'antrahydroquinone. Ce dernier composé, provenant du réarrangement benzilique de la tricétone IV formée, donne finalement de l'antraquinone (Rdt = 60 %).

Le composé XIII donne avec $TiCl_3$ en solution acétique un précipité violet noir, soluble dans l'alcool; avec $SnCl_2$, le précipité est rouge orangé. SO_4H_2 concentré donne une halochromie violette.

Par sublimation à 150° sous pression réduite, on obtient une huile qui cristallise en redonnant le produit de départ ($F_{\text{inst}} = 190^\circ$).

L'ène-diols XIII décolore rapidement le brome avec dégagement de BrH . Il se forme l'hydrate de tricétone $X (R=H)$.

Dibenzoate. — On dissout, à froid, 0,15 g d'ène-diols XIII dans 0,5 cm³ de pyridine et 0,3 cm³ de chlorure de benzyle. Après quelques minutes, on hydrolyse en versant le mélange dans une solution d'acide chlorhydrique dilué. Le produit résineux obtenu est séparé puis trituré avec une solution de bicarbonate. On essore, lave à l'eau et à l'alcool. Rdt = 90 %. Bâtonnets faiblement jaunes, $F_{\text{inst}} = 184^\circ$ (alcool).

Analyse $C_{29}H_{18}O_5$, Calc. % : C 78,02 H 4,06
Tr. : 77,98 4,06.

C. Hydroxy-5 hydroperoxy-5 dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiénedione-1,4, XV.

On fait barboter un courant d'air ou d'oxygène dans une solution éthérée (10 cm³ environ) contenant en suspension 0,2 g d'ène-diols XIII, jusqu'à complète décoloration, ce qui demande 5 à 10 mn environ. Le solvant est chassé sous pression réduite, en évitant toute surchauffe. L'huile obtenue cristallise facilement par addition de benzène. Rdt = 70 %.

L'hydroperoxyde XV peut être purifié par dissolution dans l'éther puis addition de benzène, solvant dans lequel il est peu soluble. Par élimination de l'éther sous pression réduite, on obtient

des cristaux massifs incolores, $F_{\text{inst}} = 150^\circ$ environ, (avec bouillonnement) qui explosent au-dessus de 170° .

Analyse $C_{15}H_{10}O_6$, Calc. % : C 66,67 H 3,73 H_{mob} 0,74
Tr. : 66,51 3,65 0,71.

Le composé XV libère rapidement l'iode de IK acétique. Il est soluble dans NaOH N/10 avec décomposition (formation d'anthraquinone 60 % puis d'acide benzophénone dicarboxylique-2,2' XIV). Par chauffage dans le benzène, il donne un mélange d'hydrate de tricétone X ($R = H$), $F_{\text{inst}} = 160^\circ$, et de dilactone de l'acide benzophénone dicarboxylique-2,2', $F_{\text{inst}} = 209^\circ$, sans dépression avec un échantillon préparé d'après (6).

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1287. (Voir également chapitre n° I).
(2) T. NOZOE, S. SETO, S. ITO, M. SATO et T. KATONO, *Sci. Reports of Tôhoku University* (1), 1953, 37, n° 2, p. 191.

- (3) P. L. PAUSON, *Chem. Rev.*, 1955, **55**, 9.
(4) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 619-622. (Voir également chapitre III).
(5) A. C. COPE et S. W. FENTON, *J. amer. chem. Soc.*, 1951, **73**, 1673.
(6) W. TREIBS et H. KLINKHAMMER, *Ber.*, 1950, **83**, 367 et 1951, **84**, 671.
(7) N. J. LEONARD et P. M. MADER, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 5388.
(8) N. J. LEONARD, A. J. KRESGE et M. ÔKI, *J. amer. chem. Soc.*, 1955, **77**, 5078.
(9) J. S. BUCK et S. S. JENKINS, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, **51**, 2163.
(10) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, **237**, 1096.
(11) R. P. BARNES et V. J. TULANE, *J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 894.
(12) R. CRIGEE, *Methoden der org. chemie* (Houben-Weyl), **8**, p. 3.
(13) A. V. TOBOLSKY et R. B. MESROBIAN, *Org. peroxides*, (intersc. publ. inc. New-York, 1954).
(14) R. P. BARNES et L. S. GREEN, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1549.

CHAPITRE V

La dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-I,4 et sa forme tautomère : la dibenzo γ -hydroxytropone. Les dérivés phénylés correspondants (*).

L'hydroxy-4 tropone ou γ -tropolone, IV, se distingue de la tropolone, I, par l'absence d'une liaison hydrogène intramoléculaire, ce qui entraîne de notables différences, en particulier, dans le domaine des propriétés physiques. On retrouve toutefois chez IV, l'essentiel du comportement chimique de la tropolone : aptitude à réagir par substitution, basicité, acidité et d'une manière plus générale, analogie avec un acide carboxylique (1, 2).

Étudiant l'influence de l'annellation sur les propriétés de la tropolone, nous avons précédemment montré (3) que la dibenzotropolone linéaire II était totalement instable et qu'on ne pouvait isoler que la structure tautomère : la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènedione-4,5, III, qui se comportait uniquement comme une dicétone α classique. L'instabilité de la structure II paraissait résulter essentiellement de la disparition de la résonance benzénique de l'un des noyaux latéraux et était à rapprocher de l'instabilité relative de l'anthranol comparé à son tautomère cétonique, l'anthrone. Dans la dibenzo γ -hydroxytropone, Va, cette cause d'instabilité se trouve supprimée et l'on pouvait espérer rencontrer là une structure stable dont il serait intéressant de comparer les propriétés à celles de la γ -tropolone. C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

En fait, le composé Va a pu être obtenu ainsi que le

dérivé phénylé Vb, mais ni l'un, ni l'autre ne possède les propriétés caractéristiques de la γ -tropolone ou même de la benzo γ -tropolone (4). Ils se comportent comme des formes énoliques de dicétones β et sont moins stables que les formes dicétoniques tautomères, VI a et VI b, dont l'une, VI b, était d'ailleurs déjà décrite (5). Le « caractère alphasatique » du cycle central dans les composés V résulte vraisemblablement de la mobilisation de ses doubles liaisons par la résonance benzénique des noyaux latéraux, ce qui rend impossible l'établissement d'une résonance tropolonique. Nous examinerons successivement le cas de la dibenzo γ -hydroxytropone et celui de son dérivé phénylé.

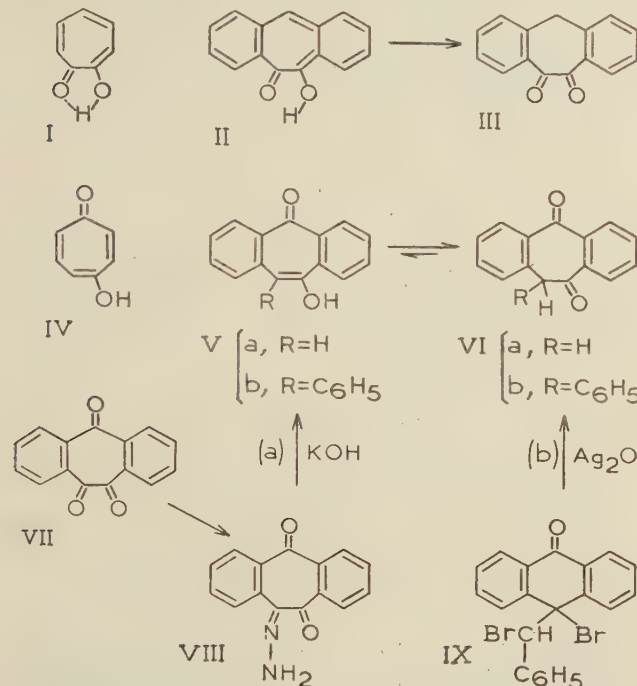
A. — Préparation et propriétés de l'hydroxy-4 dibenzo-2,3-6,7 tropone, V a, et de son tautomère dicétonique VI a.

La réduction par la méthode de WOLFF-KISHNER de l'un des carbonyles du groupement α dicétonique de la dibenzo-2,3-6,7 cycloheptadiènetrione-1,4,5, VII, précédemment décrite (6), permet d'accéder directement à l'hydroxy-4 dibenzo-2,3-6,7 tropone, V a, sous forme de son sel alcalin.

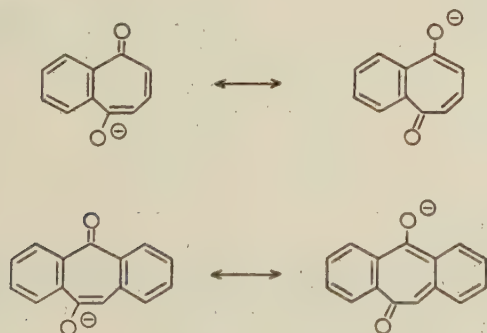
En effet, l'hydrate d'hydrazine réagit à froid sur la tricétone VII pour donner la monohydrazone VIII qui, mise au contact d'une solution alcoolique de soude, libère de l'azote dès la température ordinaire pour conduire au sel de Na rouge de l'énol. En opérant vers 70° , la décomposition de l'hydrazone est quasi instantanée. L'acidification

(*) Une partie des résultats de cette étude a déjà été publiée dans une Note aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 1953, **237**, 1096.

de la solution alcaline conduit, avec un rendement variant de 70 à 75 %, à un composé jaune orangé qui est la dibenzo- γ -hydroxytropone **V a** ainsi que l'a montré l'étude de ses propriétés chimiques et spectrales.



La forme hydroxylée **V a** se transforme, lentement à la température ordinaire, rapidement par chauffage, en forme cétonique **VI a** incolore; aussi sa purification n'a-t-elle pu être effectuée qu'avec beaucoup de précautions. Par dissolution dans l'éther à froid puis addition d'éther de pétrole, on obtient des aiguilles jaune orangé, $F_{\text{inst}} = 180-190^\circ$ environ, qui se redissolvent immédiatement dans la soude aqueuse en donnant une solution rouge. La détermination du pK dans le mélange alcool-eau à 50 % révèle une faible acidité (pK = 10,5), très éloignée de celle de la benzo- γ -tropolone [pK = 6,40 dans l'alcool à 30 % (4)] ou de la γ -tropolone [pK = 5,65 dans l'eau (1)]. Cette différence résulte vraisemblablement d'une diminution de stabilité de l'ion dibenzo γ -tropolonique par suite de l'apparition d'une structure *o*-quinone dans l'une des structures limites; au contraire dans le cas de la benzo γ -tropolone, par exemple, les formes limites de l'ion correspondant sont parfaitement équivalentes :



Contrairement à l'hydroxy-4 tropone, **IV**, l'hydroxy-4 dibenzotropone, **V a**, ne donne pas de sels avec les acides; l'action de ces derniers n'ayant, dans ce cas, d'autres conséquences que de favoriser l'isomérisation en dicétone **VI a**. En outre, son spectre UV (fig. 1) présente une allure générale peu différente de celui de la forme dicétonique. On y

retrouve les trois bandes d'absorption qui caractérisent le spectre de la dibenzo-2,3,6,7 tropone avec toutefois un effet bathochrome assez important dû à la présence de l'hydroxyle.

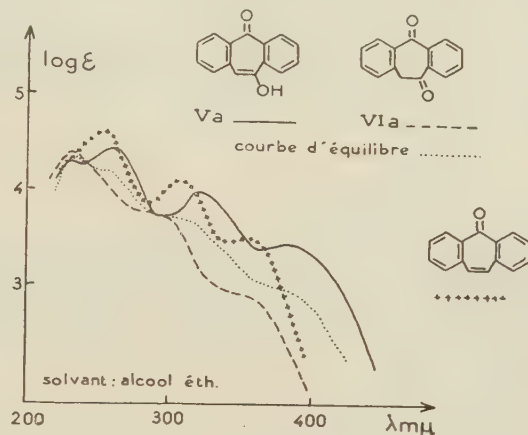
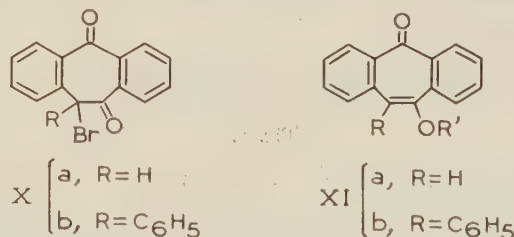


Fig. 1.

V a, λ_{max} μ ($\log \epsilon$): 231 (4,29), 258 (4,45), 317 (4,02), 380 (3,45).
VI a, λ_{max} μ ($\log \epsilon$): 231 (4,36), $\sim$ 285 (3,79), $\sim$ 350 (2,95).
 Dibenzotropone-1, λ_{max} μ ($\log \epsilon$): 254 (4,59), 307 (4,09), 352 (3,50).

La dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénedione-1,4, **VI a**, a été obtenue à l'état pur, par sublimation sous vide de la forme énolique **V a**. C'est un composé presque incolore, $F_{\text{inst}} = 118^\circ$, très difficilement soluble dans la soude aqueuse. Par contre avec la potasse méthylique, il donne immédiatement la coloration rouge du sel de l'énol lequel peut être isolé comme précédemment par acidification de la solution alcaline.

Des dérivés des deux formes **V a** et **VI a** ont été préparés en partant indifféremment de l'un ou l'autre des deux tautomères. Ainsi, par chauffage avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, nous avons obtenu une dinitro-2,4 phénylhydrazone, probablement par réaction du carbonyl situé en position 4, le plus réactif. Par application de la méthode de SCHOTTEN et BAUMANN à **V a** ou **VI a**, on obtient le benzoate de structure **XI a** ($R' = \text{COC}_6\text{H}_5$), tandis que par reflux dans $\text{CH}_3\text{OH} - \text{HCl}$, il se forme l'éther méthylique **XI a** ($R' = \text{CH}_3$). Cet éther n'est pas saponifié par les alcalis contrairement aux éthers tropoloniques et β dicétoniques.



Les deux formes **V a** et **VI a** s'équilibrent en solution comme l'indique le dosage de la forme énolique par le brome, selon la méthode de K. H. MEYER (7). La dibenzo γ -hydroxytropone **V a** en solution alcoolique additionne, en effet, le brome quantitativement pour donner le dérivé bromé **X a**, tandis que la dicétone **VI a** ne réagit pas. En effectuant le dosage sur des solutions de chacune des deux formes à des temps déterminés, on constate que l'équilibre est atteint après un repos de 24 heures environ à la température ordinaire. Le mélange contient alors 35 % de forme énolique qu'on parte de l'énol ou de la cétone.

L'examen du spectre d'absorption UV (fig. 1) permet également de connaître à tout moment le pourcentage d'énol présent dans une solution en comparant, pour une longueur d'onde déterminée, le coefficient d'extinction

moléculaire (ε) du mélange éno-l-cétone à ceux de chacun des deux tautomères purs. L'imprécision de cette méthode tient surtout au fait qu'on ne peut éviter qu'une certaine isomérisation ne se produise entre le moment où le tautomère pur est mis en solution et le moment où l'on prend son spectre. Quand l'isomérisation est relativement lente, ce qui est le cas des composés étudiés, cette cause d'erreur peut être négligée. Ainsi, pour V a et VI a en solution alcoolique, le calcul montre qu'à l'équilibre, il existe 30 % de forme éno-l V a (35 % par la méthode au brome).

B. — L'hydroxy-4 phényl-5 dibenzo-2,3,6,7 tropone, V b et sa forme tautomère dicétonique VI b.

Pour compléter l'étude précédente, nous avons examiné le comportement de la dicétono phénylée VI b fortuitement obtenue par Cook (5) par traitement du dibromure de benzylidèneanthrone, IX, avec l'oxyde d'argent humide. Ce réactif provoque une extension de cycle selon un mécanisme qui s'apparenterait à celui d'une transposition du type pinacolique.

Comme précédemment, on constate que la forme éno-l correspondante V b peut être isolée à l'état libre, par acidification de son sel alcalin. On obtient un composé jaune, $F_{\text{inst}} = 156-158^\circ$ après recristallisation, qui se transforme également par chauffage en forme dicétonique incolore VI b, $F_{\text{inst}} = 132-133^\circ$. Ce dernier composé, celui décrit par Cook (5), était considéré jusqu'à maintenant comme étant la phényldibenzo-γ-hydroxytropone V b (9). En fait, nous avons constaté qu'il ne réagissait que très lentement avec le brome en solution alcoolique, contrairement au composé $F_{\text{inst}} = 156-158^\circ$ qui fixe instantanément la quantité théorique du même réactif pour donner le dérivé bromé X b. L'examen des spectres UV des deux composés isolés ne laisse, par ailleurs, aucun doute quant à leur structure respective (fig. 2).

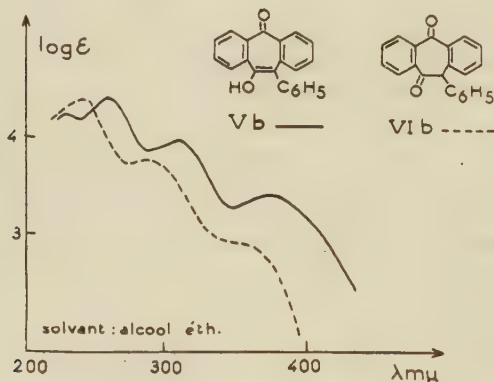


Fig. 2.

V b, λ_{max} mμ (log ε): 228 (4,25), 258 (4,44), 307 (4,00), 370 (3,42).
VI b, λ_{max} mμ (log ε): 243 (4,42), 286 (3,78), ~ 350 (2,95).

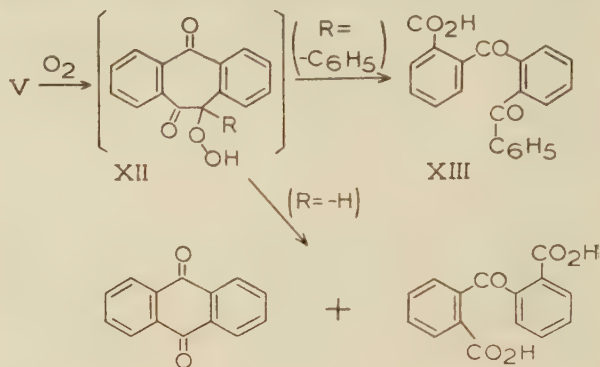
Comme dans le cas précédent, on observe une transformation réciproque des deux formes l'une dans l'autre mais ici l'équilibre s'établit plus lentement (8 jours environ dans l'alcool à la température ordinaire) et la transformation se fait principalement dans le sens éno-l → cétone.

En présence d'air, les solutions alcalines de V b se décolorent rapidement, par suite de la formation d'un composé acide qui a été identifié à l'acide benzoyl-2' benzophénone carboxylique-2, XIII. Cet acide se forme également par oxydation chromique de la dione VI b (5).

Le composé non phénylé V a s'altère également en milieu alcalin mais beaucoup plus lentement (10 jours au lieu de 8 heures pour le dérivé phénylé). Dans ce cas, l'anthraquinone se forme en quantité prépondérante (80 % environ) à côté de l'acide benzophénone dicarboxylique-2,2'.

Il est probable que ces décompositions par autoxydation s'effectuent par l'intermédiaire d'hydroperoxydes du type

XII selon un mécanisme désormais classique (8), mais ceux-ci n'ont pas été isolés bien que des essais d'autoxydation en milieu neutre aient été effectués.



PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Hydroxy-4 dibenzo-2,3,6,7 tropone-1, V a, et dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénedione-1,4, VI a.

La réduction de l'un des carbonyles de la tricétone VII, selon la méthode de Wolff-Kishner, s'effectue en deux stades: préparation de la monohydrazone puis décomposition.

1) Monohydrazone de la dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiénetrione-1,4,5, VIII.

On met en suspension 2 g d'hydrate de tricétone pulvérisé dans 25 cm³ de méthanol à 35-40°. Sous agitation mécanique, on ajoute ensuite une solution d'hydrazine préparée à partir de 1,1 g de sulfate d'hydrazine et 1,6 g d'acétate de sodium dissous dans 10 cm³ d'eau. Le précipité formé est essoré après 2 ou 3 h, lavé à l'eau puis à l'alcool. Rdt = 92 %.

Cristaux lamellaires jaunes (éther-méthanol), $F_{\text{inst}} = 158-160^\circ$ (décomposition).

Analyse $C_{15}H_{10}O_2N_2$, Calc. %: C 71,99 H 4,03 N 11,20
Tr. : 71,80 4,15 11,29.

2) Décomposition de la monohydrazone VIII.

On dissout 1 g de monohydrazone brute dans 40 cm³ d'éthanol à 60°, puis on laisse tomber, goutte à goutte, 1,5 cm³ de lessive de soude concentrée. Il se produit un abondant dégagement d'azote tandis que la solution se colore en rouge sang. Après refroidissement, on dilue la solution alcoolique avec 150 cm³ d'eau. Par filtration, on sépare 0,2 g d'un produit insoluble, $F_{\text{inst}} = 350^\circ$ (après cristallisation dans le dioxanne), qui n'a pas été étudié. L'acidification du filtrat donne l'éno-l V a sous forme d'un précipité jaune que l'on essore et lave plusieurs fois à l'eau. Rdt = 70-75 %.

Purification de l'éno-l V a. — Le produit brut, obtenu par acidification, est séché puis lavé avec quelques cm³ de benzène avant d'être dissous dans un volume suffisant d'éther. A la solution étherée filtrée, on ajoute alors 1 volume d'éther de pétrole 30-60° et on chasse une partie du solvant sous pression réduite; l'éno-l cristallise sous forme d'aiguilles jaunes, $F_{\text{inst}} = 180-190^\circ$ environ, peu solubles dans le benzène. Il est indispensable d'éviter au cours de l'opération toute élévation de température.

pK: il est déterminé à l'aide d'un pH-mètre taré avec une solution de tartrate acide de potassium (pH dans l'eau 3,57). L'éno-l V a est dissous dans l'alcool à 50 % d'eau puis dosé avec NaOH aqueuse N/20. Au point de demi-neutralisation: pH = 10,50 ($t^\circ = 20^\circ$).

Pour obtenir l'éno-l pur, il est souvent plus avantageux de partir de la forme dicétonique VI a que l'on peut purifier plus facilement. L'éno-lisation de la dicétono est effectuée par dissolution dans la potasse méthylique. On opère ensuite comme précédemment indiqué.

L'éno-l V a se dissout immédiatement dans NaOH aqueuse en donnant une solution rouge qui ne se décolore complètement qu'après un repos de 10 à 15 jours à l'air. Il se forme de l'anthraquinone (80 % environ), $F_{\text{inst}} = 285^\circ$, et un peu de dilactone de l'acide benzophénone dicarboxylique-2,2' ($F_{\text{inst}} = 209^\circ$).

Les solutions d'éno-l réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. Avec $FeCl_3$, elles donnent un précipité jaune brun qui se décompose en laissant un résidu rouge brique d'oxyde de Fe.

Obtention de la forme dicétonique VI a. — On la prépare par sublimation sous pression réduite, à 120-130°, de la forme énolique correspondante V a. Le sublimat est purifié par cristallisation dans le mélange éther-méthanol ou éther-éther de pétrole. Cristaux massifs presque incolores, $F_{\text{inst}} = 118^\circ$, solubles dans le benzène. Halochromie rouge dans SO_4H_2 concentré.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Calc. % : C 81,06 H 4,54 H_{mob} 0,45
Tr. : 81,00 4,42 0,46.

Sous l'action de SeO_2 au reflux de l'acide acétique, la dicétone VI a donne la tricétone VII.

Dosage du mélange éno-l-cétone dans l'éthanol.

a) **Méthode au brome.** — Le principe en a été exposé dans la partie théorique. On opère de la manière suivante : on dissout dans quelques cm^3 d'éthanol environ 50 mg d'énol V a ou de dicétone VI a exactement pesés. Au moment où l'on veut déterminer la proportion de chacun des deux composés, on refroidit la solution vers 5° puis on ajoute 5 cm^3 d'une solution fraîchement préparée de brome dans l'éthanol. L'addition du brome sur la double liaison de l'énol étant immédiate, on détruit rapidement l'excès d'halogène par addition de β -naphthol pur. On procède alors au dosage du dérivé bromé formé en ajoutant à la solution de l'iodure de potassium (0,5 à 1 g) et quelques gouttes d'HCl concentré. On chauffe 15 mn à 40°. Après refroidissement et addition d'eau, l'iode libéré est titré au moyen de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ N/10 en présence d'empois d'amidon. Un essai à blanc doit être effectué parallèlement.

Le pourcentage d'énol dans la solution est donné par la formule : $\frac{(n - n') \theta \times \text{PM}}{2 p} \times 100$ Précision : environ $\pm 2 \%$

n : Volume d'hyposulfite en cm^3 ;

n' : Volume d'hyposulfite en cm^3 dans l'essai à blanc;

θ : titre de l'hyposulfite (N/10);

PM : masse moléculaire (222);

p : poids de substance en mg.

Pour la dicétone pure, on a trouvé 1 % de forme énolique, pour l'énol pur, 100 % (dosages effectués immédiatement après la dissolution). A l'équilibre (24 h après dissolution), on a 35 % d'énol.

b) **Méthode spectrale.** — Pour une longueur d'onde donnée, le pourcentage de cétone dans la solution est égal au rapport :

$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_3} \times 100$, où ϵ_1 représente le coefficient d'extinction moléculaire de l'énol pur, ϵ_2 celui de la dicétone et ϵ_3 celui correspondant à la courbe d'équilibre.

A 258 $\text{m}\mu$, on trouve, après 24 h, 30,5 % d'énol. Le pourcentage calculé à 317 $\text{m}\mu$ est de 28,5 %.

Dérivés.

1° De la forme énolique V a.

Benzoate XI a ($\text{R}' = \text{COC}_6\text{H}_5$). — On chauffe à 105° et pendant 1 h 1/2, 0,13 g d'énol ou de dicétone avec 0,4 cm^3 de pyridine et 0,25 cm^3 de chlorure de benzoyle. Après refroidissement, le mélange est versé dans du bicarbonate aqueux à 10 %. On laisse l'hydrolyse du chlorure de benzoyle se poursuivre pendant 24 h environ, puis on essore le précipité, lave à l'eau et à l'alcool. Rendement à partir de l'énol brut = 75 %.

Le benzoate se présente sous forme de feuillets incolores nacrés, $F_{\text{inst}} = 142^\circ$. Il est facilement saponifié par reflux, pendant quelques minutes dans la potasse méthylique.

Spectre UV (alcool), λ_{max} $\text{m}\mu$ (log ϵ) : 240 (4,57), 253 (4,62), 403 (4,08), $\sim$ 350 (3,50).

Analyse $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_3$, Calc. % : C 80,97 H 4,32
Tr. : 80,98 4,41.

Ether méthylique XI a ($\text{R}' = \text{CH}_3$). — On chauffe au reflux pendant 3 h, 0,5 g du composé V a ou VI a dissous dans 10 cm^3 de méthanol contenant 10 % d'HCl sec. Après refroidissement, la solution jaune orangé est versée dans de la soude aqueuse diluée : l'énol qui n'a pas réagi reste en solution tandis que le dérivé méthoxylé est extrait en deux ou trois fois avec de l'éther. Par distillation du solvant et recristallisation du produit obtenu dans l'alcool, on a des aiguilles légèrement jaunes, d'éther méthylique pur, $F_{\text{inst}} = 96-97^\circ$ (Rdt = 75 %). Cet éther n'est pas altéré par chauffage à l'ébullition dans la potasse méthylique.

Spectre (alcool), λ_{max} $\text{m}\mu$ (log ϵ) : 230 (4,27), 256 (4,47), 307 (3,98), 367 (3,42).

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$, Calc. % : C 81,34 H 5,12
Tr. : 81,56 5,06.

2° De la forme dicétonique VI a.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. — On ajoute à 0,1 g du composé V a ou VI a dissous dans l'alcool, une solution chaude de sulfate de dinitro-2,4 phénylhydrazine préparée en dissolvant 0,1 g de la base libre dans 0,4 cm^3 de SO_4H_2 concentré, 0,6 cm^3 d'eau et 1,5 cm^3 d'alcool. Peu de temps après, la dinitro-phénylhydrazone cristallise sous forme de courtes aiguilles orangées, $F_{\text{inst}} = 270-271^\circ$ (xylène) (Rdt = 90 %).

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$, Calc. % : C 62,68 H 3,51 N 13,93
Tr. : 62,92 3,61 14,10.

Bromo-5 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-1,4, X a.

Ce dérivé bromé peut être préparé par action de Br_2 sur l'énol en solution alcoolique ou de sulfure de carbone. Avec ce dernier solvant, on peut aussi partir de la dicétone. Dans ce cas, on opère de la manière suivante : à 0,25 g du composé VI a dissous dans CS_2 , on ajoute 2,2 cm^3 d'une solution normale de brome dans le CS_2 . La réaction se fait à froid avec dégagement de BrH . Le solvant est chassé puis on recristallise le dérivé bromé dans le benzène. Rdt = 80 %. Cristaux massifs incolores, $F_{\text{inst}} = 168^\circ$.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, Calc. % : C 59,80 H 2,99 Br 26,52
Tr. : 59,94 3,11 26,58.

B. Hydroxy-4 phényl-5 dibenzo-2,3,6,7 tropone, V b, et phényl-5 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-1,4, VI b.

La forme dicétonique VI b a été préparée suivant la technique décrite par Cook (5). Rendement obtenu : 50 % en produit pur, $F_{\text{inst}} = 132-133^\circ$ (alcool), [F d'après (5) = 133-134°].

Obtention de la forme énolique V b. — On dissout rapidement 0,5 g de dicétone phénylée VI b dans 30 cm^3 de potasse méthylique M. La solution rouge obtenue est immédiatement versée dans 200 cm^3 d'HCl à 2 % : il se forme un précipité jaune que l'on essore et lave soigneusement à l'eau puis à l'alcool. Le précipité sec est alors dissous dans un volume suffisant d'éther que l'on filtre et concentre sous pression réduite : l'énol cristallise lentement sous forme de cristaux massifs jaunes, $F_{\text{inst}} = 156-158^\circ$. A l'abri de l'air, il est relativement stable à la température ordinaire. Par chauffage, il redonne la dicétone VI b.

L'énol phénylé est soluble dans le benzène et les solutions de soude; il fixe le brome instantanément alors que la dicétone ne réagit pas (alcool). L'équilibre s'établit lentement à froid dans l'alcool : après 3 jours, la méthode au brome indique qu'il y a 67 % de forme énolique quand on part de l'énol pur et 11 % si l'on part de la dicétone.

Autoxydation. — On fait passer un courant d'air dans une solution alcaline du composé phénylé jusqu'à décoloration totale ce qui demande environ 10 h. Par acidification, on obtient l'acide benzoyl-2' benzophénone carboxylique-2, $F_{\text{inst}} = 227-228^\circ$ [F d'après (5) : 228°] sans dépression avec un échantillon préparé par oxydation chromique de la dione suivant la technique de Cook (5). Rendement quantitatif.

En milieu neutre, on observe une résinification de l'énol. Il n'a pas été isolé de produits définis.

Dérivé de la forme énolique V b : benzoate XI b ($\text{R}' = \text{COC}_6\text{H}_5$).

On utilise la même méthode que pour l'obtention du benzoate de l'énol non phénylé, Rdt = 80 %.

Par cristallisation dans l'alcool, on peut obtenir deux formes allotropiques : des feuillets incolores, $F_{\text{inst}} = 160-161^\circ$ puis 179°, ou des cristaux massifs incolores, $F_{\text{inst}} = 179^\circ$. Cet ester est saponifié par chauffage dans la potasse méthylique.

Spectre UV (alcool), λ_{max} $\text{m}\mu$ (log ϵ) : 225 (4,57), 237 (4,55), 296 (4,08), 337 (3,53).

Analyse $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Calc. % : C 83,56 H 4,51
Tr. : 83,68 4,30.

Bromo-5 phényl-5 dibenzo-2,3,6,7 cycloheptadiènedione-1,4, X b

On dissout 0,5 g de dicétone phénylée VI b (ou d'énol V b) dans 10 cm^3 de CS_2 . A cette solution, on ajoute 3,75 cm^3 d'une solution normale de brome dans CS_2 . La réaction est immédiate avec l'énol, tandis qu'il faut attendre 4 à 5 h avec la dicétone pour que la décoloration soit totale. On chasse alors le solvant

et recristallise dans le benzène. Rdt=90 %. Cristaux incolores,
F_{inst} = 183°.

Analyse C₂₁H₁₃O₂Br, Calc. % : C 66,85 H 3,48 Br 21,19
Tr. : 66,73 3,56 21,18.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) T. NOZOE, T. MUKAI, Y. IKEGAMI et T. TODA, *Chem. and Ind.*, 1955, 66.

(2) R. S. COFFEY, R. B. JOHNS et A. W. JOHNSON, *Chem. and Ind.*, 1955, 658.

(3) J. RIGAUDY et L. NÉDÉLEC, *C.R. Acad. Sci.*, 1953, 236, 1287; voir également chapitre I.

(4) G. L. BUCHANAN, *J. chem. Soc.*, 1954, 1060.

(5) J. W. COOK, *J. chem. Soc.*, 1928, 58.

(6) Chapitre IV.

(7) K. H. MEYER, *Ann.*, 1911, 380, 212.

(8) J. RIGAUDY, *C.R. Acad. Sci.*, 1949, 228, 253.

(9) G. L. BUCHANAN, *Chem. and Ind.*, 1952, 855.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

« Récents développements des méthodes de synthèse peptidique ».

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT CHARTRES (E.-ET-L) FRANCE (IX-1959)
